

**UMLAGERUNGEN BEI CYCLISCHEN
NITROOLEFINEN UND DARSTELLUNG
DER AUSGANGSSTOFFE**

von

Jürgen Knobloch

aus

Pulsnitz / Sa.

1976 # 393



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UMLAGERUNGEN BEI CYCLISCHEN NITROOLEFINEN UND DARSTELLUNG DER AUSGANGSSTOFFE

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Jürgen Knobloch

aus

Pulsnitz / Sa.

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg

UMLAGERUNGEN BEI CYCLISCHEN
NITROLEFINEN UND DARSTELLUNG
DER AUSGANGSSTOFFE

Das naturwissenschaftliche Fachkollegium
der Theodor-Abbe-Universität Erlangen-Nürnberg

hat

folgendes Bescheid gegeben:



Tag der mündlichen Prüfung:

21. 7. 1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof.Dr.H.Remmert

Erstberichterstatte: Prof.Dr.G.Hesse

Zweitberichterstatte: Univ.Doiz.Dr.E.Vilsmaier

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. Hesse

danke ich für die Stellung des Themas und sein stets großes Interesse, verbunden mit wertvollen Anregungen, an dieser Arbeit. Zu größtem Dank für das Vertrauen, das er mir durch die Übertragung der Verwaltung einer Assistentenstelle entgegen gebracht hat, bin ich ihm verpflichtet.

Meinen Freunden und Kollegen danke ich für die vielen Anregungen und Diskussionen zu den Problemen der vorliegenden Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

A.	Allgemeiner Teil	1
I.	Literaturübersicht über Darstellungsmethoden und Reaktionen von Nitroolefinen	1
	1. Synthesemöglichkeiten	1
	a) Darstellung nichtcyclischer Nitroolefine	1
	b) Darstellung cyclischer Nitroolefine	3
	2. Reaktionen	12
B.	Spezieller Teil	19
I.	Umlagerungen der Nitroolefine	19
	1. Drei-Kohlenstoff-Tautomerie	19
	2. 1,3-Nitroallylumlagerungen	21
	3. 1,2-Nitrogruppenverschiebung	23
II.	Darstellung von cyclischen Nitroolefinen	24
	1. Derivate mit Cyclohexangerüst	24
	2. Andere Nitroolefine	34
	3. Nebenprodukte bei der Anlagerung von N_2O_4 an Methylcyclohexen	35
III.	Gaschromatographischer Teil	43
	1. Analyse von Tautomerengemischen und Katalysatorprobleme	43
	2. Quantitative Analyse	45
	3. Präparative Gaschromatographie	45
IV.	Struktur der Nitroolefine	47
	1. Eigenschaften	47
	2. UV-Spektren	48
	3. IR-Spektren	57
	4. NMR-Spektren	68
	a) Strukturaufklärung durch Spinent- kopplung und H-D-Austausch	82

b)	Einfluß der Nitrogruppe auf die Ringprotonen konjugierter Nitrocyclohexene	83
c)	Inkrementberechnung für die Nitrogruppe	84
d)	Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen im cyclischen konjugierten System	90
e)	Inkrementberechnung für die Nitro- methyl- und Nitromethingruppe	92
f)	Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen dekonjugierter Nitroolefine im Cyclohexen	97
V.	Umlagerungen der Nitromethylcyclohexene	98
	1. Literaturübersicht	98
	2. Basenkatalysierte Drei-Kohlenstoff- Tautomerie	101
	3. 1,3-Nitroallylumlagerungen	106
	4. 1,2-Nitrogruppenverschiebung	113
C.	Experimenteller Teil	116
	Allgemeines	116
I.	Umsetzung aliphatischer Nitroverbindungen mit cyclischen Ketonen	117
II.	Umsetzung cyclischer Ketone mit Phosphonium- salzen	118
III.	Umsetzung cyclischer Olefine mit Acetylnitrat	118
IV.	Umsetzung cyclischer Olefine mit Distick- stofftetroxid	119
V.	Darstellung dekonjugierter Nitroolefine durch Diensynthesen	122
VI.	Andere Darstellungsarten von Nitroolefinen oder deren Ausgangssubstanzen	124
VII.	Nitroalkylacetate	128

VIII.	Nitroolefine aus Alkylacetaten	129
IX.	Nitroolefine aus Nitroalkoholen	130
X.	Nitroolefine aus Dinitroverbindungen	131
XI.	Darstellung der isomeren Nitro- olefine $C_7H_{11}NO_2$	132
XII.	Darstellung dekonjugierter Nitro- olefine durch Diensynthese	134
XIII.	Darstellung weiterer Nitroverbindungen	135
XIV.	Gleichgewichtsuntersuchungen und Umlagerungsreaktionen	136
XV.	Elementaranalysen	137
XVI.	Literaturverzeichnis	139

A. Allgemeiner Teil

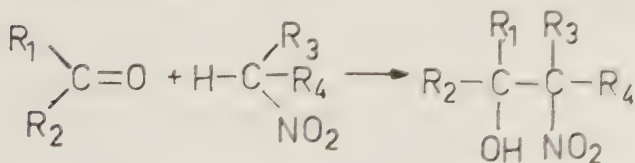
I. Literaturübersicht über Darstellungsmethoden und Reaktionen von Nitroolefinen

1. Synthesemöglichkeiten

a) Darstellung nichtcyclischer Nitroolefine

Methoden zur Synthese geradkettiger Nitroolefine sollen hier nur kurz erwähnt werden. Zum einen, weil sie für später zu besprechende Diensynthesen verwandt werden, zum anderen, weil befriedigende Reaktionen nur zum Teil oder gar nicht auf cyclische Nitroolefine angewandt werden können. Erste Veröffentlichungen¹⁾ beschreiben Nitrierungen von tertiären Alkoholen, eine der vielen Methoden mit schlechten Ausbeuten, die zudem das Trennungsproblem der mannigfaltigen Produkte stellt. Weiter wurde versucht, aus ungesättigten Halogenverbindungen durch Nitrierung mit N_2O_4 ²⁾ oder Silbernitrit^{3,4,5)} - im letzteren Fall zu β,γ -ungesättigten - Nitroolefinen zu gelangen, wobei im Falle des Silbernitrits auch nur primäre Halogenverbindungen zu besseren Ausbeuten führen.

Zweifelloos die erfolgversprechendste Methode ist die Synthese über die Wasserabspaltung aus Nitroalkoholen, da letztere nach dem jetzigen Stand der Forschung bequem und in sehr guten Ausbeuten herzustellen sind. Im Sinne einer Aldolkondensation verläuft die Darstellung der Alkohole⁶⁻³⁴⁾ nach der Gleichung



Die Leichtigkeit dieser Reaktion nimmt von Aldehyden zu Ketonen ab und wird mit zunehmender Substitution am einfachsten Vertreter der Nitrokohlenwasserstoffe, dem Nitromethan, schwieriger. Ebenso spielt der Katalysator eine entscheidende Rolle. Hier ist ein breites Band untersucht worden, welches von den üblichen anorganischen Basen wie z. B. KOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$ über organische Verbindungen, Alkoholate und Amine, bis zu basischen Ionenaustauschern reicht. Ein Katalysator bedarf hier der besonderen Erwähnung: Kaliumfluorid³⁵⁾. Er verfügt über genügend Basizität, um obige Aldolkondensation zu katalysieren, ist gleichzeitig aber nicht basisch genug, eine sofortige Wasserabspaltung aus dem Alkohol herbeizuführen. Letzteres ist ja der Grund, warum manche dieser Kondensationen nicht befriedigend verlaufen, da sich bildende Olefine unter den Reaktionsbedingungen sehr stark zur Polymerisation neigen. Ein schönes Beispiel zu diesem Komplex ist die Reaktion von Benzaldehyd mit Nitromethan, die später ausführlicher behandelt wird. Einzelheiten über Reaktionsablauf und -kinetik finden sich in den Arbeiten von H.B. Haas³⁶⁾ und J. Boileau³⁷⁾.

Die Abspaltung von Wasser aus den Nitroalkoholen geschieht am besten über verschiedene Ester:

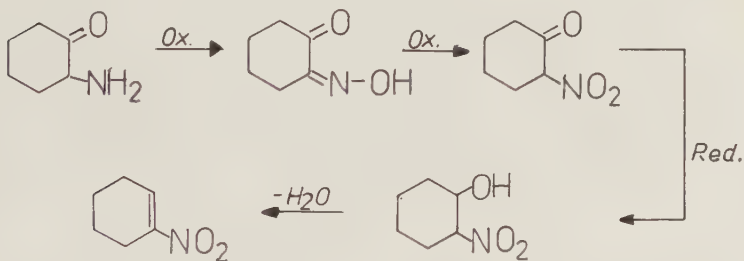
Bewährt haben sich zur Veresterung Acetanhydrid³⁸⁻⁴³⁾, Acetylchlorid⁴⁴⁾ und Phtalsäureanhydrid⁴⁵⁻⁵⁰⁾. Die Ester werden entweder thermisch⁵⁰⁻⁵⁸⁾ oder katalytisch⁵⁹⁻⁶²⁾ gespalten.

Weitere Synthesewege finden in der cyclischen Reihe der Nitroolefine ebenso ihre Anwendung und werden dort erwähnt.

b) Darstellung cyclischer Nitroolefine:

Grundsätzlich bieten sich zwei Wege an:

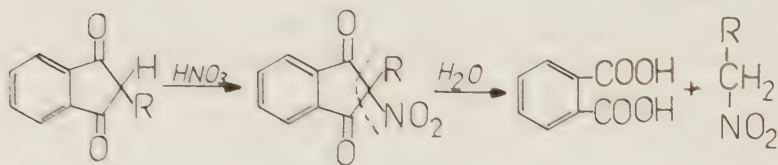
Einmal der Aufbau eines Ringes aus Komponenten, in denen die funktionellen Gruppen $C=C-NO_2$ oder $NO_2-C-C-X$ (mit anschließender HX -Abspaltung) bereits vorhanden sind oder zweitens, ausgehend von einer bereits vorhandenen Ringstruktur, Einführung einer Nitrogruppe oder Bildung derselben durch Reaktionen an vorhandenen Substituenten wie $-NH_2$ oder $=N-OH$. Teilweise muß dafür, um zum Olefin zu gelangen, eine weitere funktionelle Gruppe bereits im Ring vorhanden sein, die später als HX abgespalten werden kann, z. B. $C=O$



Zur Darstellung einer $C-NO_2$ -Bindung an Ringen sind viele Versuche gemacht worden. Die direkteste Methode, Nitrierung mit Salpetersäure, die bei Aromaten bestens zur Anwendung gelangt, ist nur bedingt möglich. Der bei aromatischen Verbindungen leicht überschaubare Mechanismus, über eine Ionenreaktion ein Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe zu ersetzen, kann wegen fehlender Aktivierung nicht auf ein alicyclisches System angewendet werden. Es wurde zwar die Dampfphasennitrierung untersucht⁶³⁾, sie brachte aber wegen mannigfaltiger Oxidations- und Nitrierungsprodukte in gar keiner Weise eine gezielte Nitrierung von Ringen.

Auch der Versuch, Cyclohexanon oder α -Halogenocyclohexanon auf diese Weise zu nitrieren schlug fehl, da letztere Verbindungen noch leichter einer Oxidation unterliegen. Zwar katalysieren Halogene die radikalische Nitrierung, aber die entstandenen Produkte waren in keinem Fall Nitrocycloketone. Zwei Reaktionen wurden aber mit rauchender Salpetersäure als erfolgreich beschrieben:

1,3-Indandion und in 2-Stellung monosubstituierte Indandione konnten nitriert werden. Diese Reaktion^{81,82)} ist deshalb erwähnenswert, weil man dadurch zu sonst schwer zugänglichen Nitroaliphaten ($(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{NO}_2$) gelangt nach der Gleichung



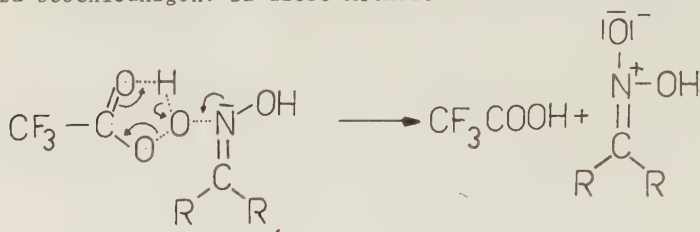
Eine vergleichbare Methode, die allerdings bereits zu Nitroolefinen führt, beschrieb K. Klager¹⁸⁸⁾. Er setzte ein 1-Nitroalken(1) mit Anthracen um und erhielt ein Additionsprodukt mit einer Brücke zwischen der 9- und 10-Stellung. In diesem Molekül läßt sich der Wasserstoff am Nitro-C-Atom ziemlich leicht durch ein Alkylanion substituieren, so daß man schließlich ein höher substituiertes Nitroolefin erhält.

Ebenfalls wurde Cholesterinacetat mit rauchender HNO_3 zu 6-Nitrocholesterinacetat umgesetzt⁸³⁾.

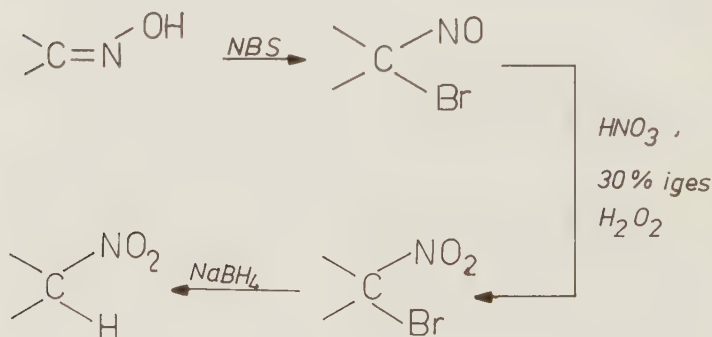
Eine zweite, scheinbar einfache Methode, wurde von Kornblum und Mitarbeitern beschrieben⁶⁴⁻⁶⁷). Sie substituierten Halogene am 5-, 6- und 7-Ring mit Silber- und Natriumnitrit. Es stellte sich heraus, daß AgNO_2 für sekundäre Halogenverbindungen kaum geeignet erschien. Die niedrige Ausbeute von 15% kam durch Nebenreaktionen wie Olefinbildung und deren Folgeprodukte und durch Nitratbildung zustande. Erfolgreicher war die Anwendung von Natriumnitrit, die bei 5- und 7-Ring immerhin bis zu 55% Ausbeute brachte. Allerdings schlug auch diese Methode im Falle des Sechsrings fehl, man erhielt Cyclohexen. Allgemein wurde festgestellt, daß Systeme wie $\text{A-CH}_2\text{-J}$ (z. B. am 21-Jodprogesteron⁶⁸) nur minimale Ausbeuten an α -Nitroketonen gab, wenn A ein elektronenziehender Rest ist. Setzt man α -Jodcyclopentanone bzw. -heptanone mit NaNO_2 um, erhält man ebenfalls bis zu 55% α -Nitroketone, wenn man zur Vermeidung von Nebenreaktionen wie Nitritester- und α -Nitronitrosoketonbildung Resorcin, Catechin oder am besten Phloroglucin dazu gibt. Zur besseren Lösung der Halogenderivate verwendet man Harnstoff in DMSO oder DMF.

Mit Erfolg wurde auch versucht über die Amino- bzw. Oximgruppe den Substituenten NO_2 im Ring zu formieren. Dieses war von besonderer Wichtigkeit, da die bislang erwähnten Synthesewege alle bei 6-Ringen fehlschlügen. W.D. Emmons⁶⁹) beschrieb einen Weg über Cyclohexylamin durch Oxidation mit Peressigsäure zum Nitrocyclohexan zu gelangen und zwar mit 70% Ausbeute. Der Versuch mit Trifluorperessigsäure hier eine erfolgreiche Oxidation durchzuführen, scheitert an der Säurestärke, welche nur Salzbildung an der Aminogruppe zuläßt. Dieses Oxidationsmittel eignet sich aber vorzüglich für die Umwandlung eines Oxims in eine sekundäre Nitrogruppe⁷⁰).

Zu erwähnen wäre, daß bei dieser Reaktion die aci-Nitroverbindungen entstehen und daher, um eine eventuelle Nef-Reaktion zu verhindern, besondere Ansprüche an Lösungsmittel (Acetonitril) und Base (Na_2HPO_4) gestellt werden müssen, um die Umwandlung in das stabile Nitroautomere zu beschleunigen. Da diese Methode



in manchen Fällen einer sterischen Hinderung unterliegt, wurde ein weiterer Weg beschrieben. D.C.Iffland und Mitarbeiter⁷¹⁻⁷³⁾ bromierten Oxime, oxidierten die Nitrosogruppe und reduzierten zum Nitrocycloalkan:



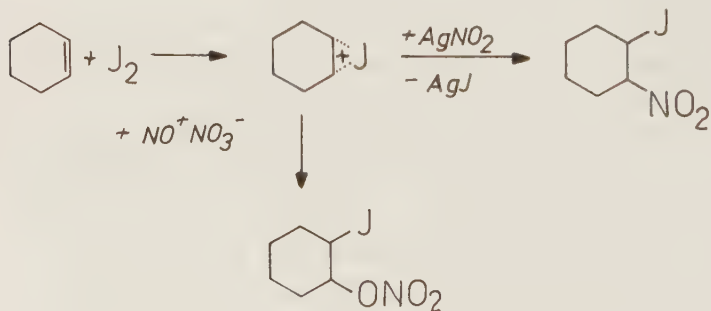
Es wurde entweder mit Kaliumhypobromid (KOH/Br_2) bei gleichzeitiger Oxidation oder mit N-Bromsuccinimid mit anschließender Oxidation gearbeitet bei Ausbeuten zwischen 50% (7-Ring) und 80% (5-Ring). Hier sei schon darauf hingewiesen, daß bei methylierten Cyclohexanonoximen nur noch die Hälfte der Ausbeuten erzielt wird. Durch Umsetzen von 1-Brom-1-nitroderivaten mit Natriumnitrit erhielt man gem-Dinitroverbindungen⁷⁴⁾, aus denen man durch kontrollierte Hydrierung mit Pt-H_2 Nitrosteroiden⁷⁵⁾ aufbauen konnte.

Recht genau wurde die Reaktion cyclischer Ketone (5- bis 9-Ring) mit Alkylnitrat untersucht.

Schon 1928 berichteten H. Wieland, P. Garbisch und J.J. Chavan⁷⁶⁾ über die Einführung der Nitrogruppe in Cyclohexanon mittels Äthylnitrat und Kaliumäthylat und beschrieben die Nitroverbindung und ihr Kaliumsalz. Von H. Feuer und Mitarbeitern^{77,78)} wurde die Reaktion auf mehrere alicyclische Ketone ausgeweitet und die Abhängigkeit von basischen Katalysatoren, Lösungsmitteln und Temperaturen geprüft. Sie stellten fest, daß bei Verwendung von Amylnitrat und Kaliumäthylat größtenteils die α, α' -Dinitroketone bzw. deren Salze entstehen. Verwandten sie dagegen tertiäres Kaliumbutylat in THF und säuerten anschließend mit Essigsäure an, erhielten sie je nach Menge der Base die Mononitroverbindung und -Nitrocarbonsäureester (deren Entstehung sie auch beschrieben). Genauer untersuchten sie noch 2,2,4-Trimethylcyclopentanon und das 2,2,5-Isomere, wobei sich herausstellte, daß ersteres gute Ausbeuten gibt, letzteres keine Reaktion zeigt, d. h., daß tertiäre Nitroverbindungen bei diesem Reaktionstyp nicht gebildet werden. Ebenfalls gelang eine asymmetrische Synthese, als R.L. Shriner und E.A. Parker⁷⁹⁾ auf cyclische Ketone optisch aktive Alkylnitrate wie θ - oder θ -2-Octylnitrat einwirken ließen. Allerdings muß einschränkend gesagt werden,

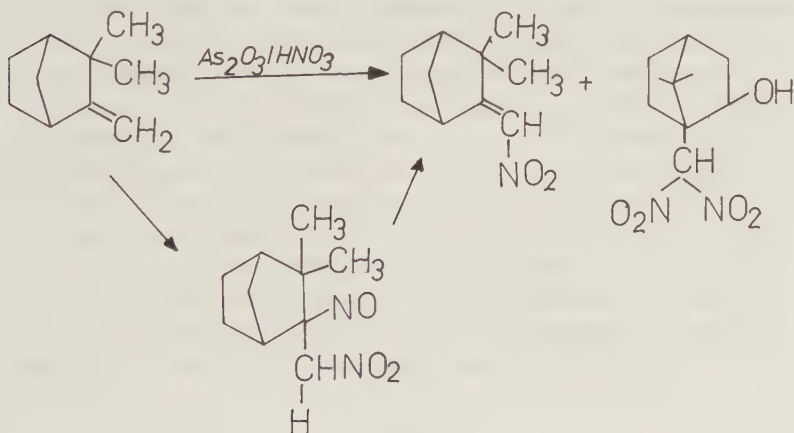
daß die Reinigung fast aller Produkte (Ausnahmen Fluoren⁸⁰⁾, Phenylnitromethan) sehr schwer ist, da die Salze stark hygroskopisch sind und beim Ansäuern die Nef-Reaktion sehr störend wirkt.

Weitaus am häufigsten wurden cyclische Olefine zur Darstellung von Nitroverbindungen herangezogen. Auch hier wurde in den vergangenen Jahren zunächst Salpetersäure eingesetzt, was sich aber wegen der Komplexität der Reaktionsmischung als ungeeignet erwies^{91,92,93)}. Stevens und Emmons⁸⁴⁾ epoxidierten Cyclohexen und setzten es mit Diisopropylammonium-nitrit in DMSO um und erhielten in 23% Ausbeute trans-2-Nitro-cyclohexanol. Der Enolester des Cyclohexanons wurde mit Acetylnitrat zur Reaktion gebracht und ergab zu 40% 2-Nitro-cyclohexanon⁸⁵⁾. Desgleichen wurde Nitrylchlorid eingesetzt, stellte sich aber als weniger zweckvoll heraus⁸⁹⁾. Dagegen reagierte es mit Cyclohexen zu 33% zur 1-Chlor-2-nitroverbindung (neben 1,2-Dichlorcyclohexan)^{90),95)}. Aus dem Reaktionspaar AgNO_2/J_2 und Cyclohexen entstand in relativ guten Ausbeuten neben der Dinitroverbindung 2-Jod-1-Nitrocyclohexan, aus dem mit Pyridin fast quantitativ Nitrocyclohexen gewonnen werden konnte, ebenso gut verlief die Reaktion bei der Darstellung von 3-Nitro-2-Cholesten(3) mit Ag_2O ^{86),94)}. Im Gegensatz dazu führte das Reaktionspaar $\text{N}_2\text{O}_4/\text{J}_2$ zum Nitratester^{87,88)}:



A.A.Griswold und P.S.Starcher⁸⁵⁾ setzten einfach ungesättigte 5- und 6-Ringe mit Acetylnitrat um und erhielten nach Aufarbeiten der Reaktionsgemische bis zu 33% Nitroalkohole. Besser verlief die Reaktion mit trans-Stilben (70%) und 1-Phenylcyclohexen (65%). Die gleichen Versuche (allerdings mit unterschiedlichen Ergebnissen) führten F.G.Bordwell und E.W.Garbisch^{96,97)} durch; sie setzten unter anderem auch 1-Methylcyclohexen ein und bekamen neben den entsprechenden anderen Produkten 50% 2-Methyl-3-nitrocyclohexen(1).

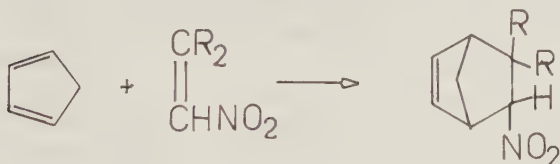
Ausführlich wurden Nitrierungen mit nitrosen Gasen beschrieben. Auch hier wurde 1-Phenylcyclohexen⁹⁸⁾ verwandt. Man erhielt aber bei der Reaktion mit NaNO_2 nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 und Aufarbeitung der Mischung 1-Phenyl-2-nitrocyclohexen(1)-on(6)oxim. P.Lipp⁹⁹⁾ setzte bereits 1913 Camphen mit nitrosen Gasen um, die er aus As_2O_3 und HNO_3 gewann, und erhielt mit 19% Ausbeute das entsprechende Nitrocamphen, welches aus der intermediären Nitronitrosoverbindung entstanden sein sollte, neben einer gem-Dinitroverbindung:



J.L. Riebsomer¹⁰⁰⁾ schrieb von den bis dahin veröffentlichten Ergebnissen als sehr zweifelhaft und hielt tabellarisch die gesicherten Verbindungen bei Reaktionen von Olefinen und N_2O_3 bzw. N_2O_4 fest, unter anderem das Dimere des Nitronitrosocyclohexans und der gleichen Verbindung des Dimethylnorbornens. In einem späteren Übersichtsartikel von N. Levy und C.W. Scaife¹⁰¹⁾ werden sämtliche Reaktionsprodukte wie Dinitro-, Nitronitrat- und Nitroalkoholverbindungen beschrieben. Den α -Nitroalkohol des Cyclohexans beschreibt auch H. Baldock und Mitarbeiter¹⁰²⁾ und berichtet von Ausbeuten zwischen 21,9% und 47,1% bei verschiedenen Methoden.

Weitere Untersuchungen¹⁰³⁾ ergaben eine Temperaturabhängigkeit: Bei höheren Temperaturen ($50^\circ C$ - $100^\circ C$) entstand mehr Dinitro- und Nitronitritverbindung, bei tieferen ($0^\circ C$ - $50^\circ C$) zunehmend die Nitronitratverbindung. Über die radikalische Anlagerung von NO_2 an Doppelbindungen in Gegenwart von $BrCCl_3$ wurde berichtet¹⁰⁴⁾. Einen bequemen Weg ohne Isolation eines Zwischenproduktes zeigte W.K. Seifert¹⁰⁵⁾, der die Reaktionslösung von Cycloocten und N_2O_4 mit Triäthylamin behandelte und sofort zum Nitroalken gelangte. Außerdem behandelte er das Olefin mit Basen, konnte aber keine tautomeren Gleichgewichte feststellen. Schließlich versuchten noch T.E. Stevens und W.D. Emmons¹⁰⁶⁾ N_2O_5 als Ausgangsmaterial zu benutzen und erhielten auch in 17%iger Ausbeute allerdings dekonjugierte Nitrocyclohexene. Viele der entstehenden Nitrierungsprodukte können durch Behandlung mit Wasser oder wässrigem Alkali in den entsprechenden Nitroalkohol überführt werden. Daraus kann durch Dehydratisierung das Nitroolefin hergestellt werden, und G.D. Buckley und C.W. Scaife¹⁰⁷⁾ beschreiben eine sehr gute Methode mit Phtalsäureanhydrid als Wasseracceptor.

Bei der Erforschung der Diels-Alder-Reaktion bot sich der Einsatz der Nitroolefine als dienophile Komponente sehr an, und es stellte sich heraus, daß mit relativ guten Ausbeuten und sterisch einheitlichen Produkten gerechnet werden konnte. Sehr bald erkannte man, daß hier ein präparativ wertvoller Weg sowohl zu alicyclischen Nitroverbindungen und hauptsächlich zu Norbornyl-Derivaten bestand, da einerseits die Substitution der Ringverbindungen gezielt gesteuert werden konnte, und da man andererseits durch Reduktion der Nitrogruppe zu den Verbindungsklassen der Oxime, Hydroxime und Amine kam.



Ein Übersichtsartikel¹⁰⁸⁾ zeigt die Vielfalt der möglichen Reaktionsprodukte. Zunächst bearbeiteten K.Alder, H.F. Rickert und E. Windemuth¹⁰⁹⁾ die Reaktion von Cyclopentadien mit verschiedenen Nitroolefinen, um die Frage zu beantworten, wie sich die Gruppierung $\text{>C}=\text{C}-\overset{+}{\text{N}}\rightleftharpoons\overset{\cdot}{\text{C}}$ im Vergleich zu $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ und $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ verhält. Sie gelangten in bis zu 90%iger Ausbeute zu Bicyclo(2,2,1)-hepten-Derivaten. Die Addukte von Nitroäthylen mit Butadien¹¹⁰⁾, Pentadien¹¹¹⁾, Cyclohexadien¹¹²⁾ und Hexachlorcyclopentadien¹¹³⁾ sind beschrieben worden. Neben den eben erwähnten Dienkomponenten wurden auch Anthracen¹¹⁴⁾, 2-Methoxybutadien¹¹⁵⁾, Isopren und 2,3-Diphenylbutadien¹¹⁶⁾ (sehr schlechte Ausbeuten) eingesetzt. Ebenfalls wurden Piperylen^{117,118)} und ungesättigte, höhere Fettsäuren¹¹⁹⁾ zur Reaktion gebracht.

2. Reaktionen

Über Additionsreaktionen an der aktivierten Doppelbindung von α,β -ungesättigten Nitroolefinen wurde bereits viel berichtet (Übersichtsartikel¹²⁰⁾¹³¹⁾¹³²⁾. Zur Charakterisierung und Unterscheidung der Olefine eignen sich am besten die Anlagerungsprodukte mit Phenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid bzw. Thiosemicarbazid¹²¹⁾¹²²⁾, jedoch nicht die Reaktion mit Tetrafluorhydrazin¹²³⁾, welches ansonsten mit sehr vielen ungesättigten Stickstoffverbindungen reagiert.

Beschrieben wurden ebenfalls die Umsetzungen mit Alkoholen und Thioalkoholen zu den entsprechenden Äthern¹²⁴⁻¹²⁸⁾ von R.L. Heath, der auch die Reaktionen mit Natriumhydrogensulfit¹²⁹⁾, Aminen und Chlorwasserstoff¹³⁰⁾ (zu Dichloroximen) untersuchte. Bei Anlagerung von Ammoniak erhält man α -Amino- β -nitroalkane¹³³⁾; anhand der gleichen Reaktion mit Halogenen beschreibt V.Jäger in seiner Dissertation¹³⁴⁾ ausführlich die Stereochemie und andere Eigenschaften der 1-Halogen- und 2-Halogennitroolefine, wie zum Beispiel Konfiguration und Konformation und den Übergang in die Stoffklasse der Nitroacetylene.

Interessant ist ebenfalls die Anlagerung von Enaminen¹³⁵⁻¹³⁸⁾, die zu Nitroketonen, Aminocyclobutan und heterocyclischen Verbindungen führen. Genau untersucht wurde die Reaktion von Cyclohexanonamininen mit den verschiedenen Nitropropenen, wobei entweder neue Enamine gebildet werden oder, bei Verwendung von 2-Nitropropen, ein heterocyclisches Ringsystem entstehen kann, da keine sterische Hinderung am elektrophilen Zentrum besteht. Ebenfalls entsteht bei der Reaktion von 1-N-Morpholinocyclohexen mit 2-Nitropropen bei 0° in Äther ein Oxazinderivat oder mit überschüssigem Nitroolefin ein Diaddukt¹³⁸⁾.

Mit der Reaktion des Triphenylphosphins mit α,β -ungesättigten Nitroverbindungen¹³⁹⁾, welche in Gegenwart von Säuren Phosphoniumsalze bilden, wird auch ein neuer Syntheseweg erschlossen.

Einen größeren Raum nimmt die Michaeladdition ein: In einem ausführlichen Artikel¹⁴⁰⁾ wird neben anderen β -Diketonen auch 1,3 Cyclohexandion in Gegenwart von Alkoholaten mit Nitroolefinen umgesetzt und man erhält die verschieden substituierten Derivate des hydrierten Benzoxazins. Daneben wird auf Umsetzungen von Michael-Typ mit Nitroolefinen "in situ" hingewiesen, die sich aus 2-Nitroalkylacetaten bilden. Desgleichen wird Dihydroresorcin eingesetzt, dessen Reaktionsprodukte später noch erwähnt werden¹⁴²⁾.

Sehr interessant sind die Reduktionsreaktionen, die zu vielen anderen Stoffklassen führen. A. Dornow und A. Müller¹⁴³⁾ fanden bei gleichen Ausgangsmaterialien bei verschiedenen Reaktionsbedingungen die Darstellung von α -Methoxyoximen (langsames Zutropfen einer methanolischen Lösung von Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu einer gekühlten Lösung der Nitroolefine in Methanol) und den gesättigten Nitroverbindungen (durch Zutropfen des Olefins in die Lösung von Zinn(II)chlorid in Methanol).

Zur Herstellung von Ketoximen wurden neben SnCl_2 ebenfalls mit Erfolg die Reaktionspaare Zinkstaub/Eisessig¹⁴⁴⁾¹⁴⁵⁾ und Eisen/Salzsäure¹⁴⁶⁾¹⁴⁷⁾ verwendet. Der Vorteil mit SnCl_2 zu reduzieren liegt in der Darstellung gesättigter Nitroverbindungen, die bis dahin nur bei Verwendung komplexer Metallhydride gelang, wie Natriumborhydrid, Lithiumborhydrid, Natriummethoxyborhydrid¹⁴⁸⁾ und Lithiumaluminiumhydrid¹⁴⁹⁾¹⁵⁰⁾.

Außerdem fand die katalytische Hydrierung Verwendung bei der Reduktion von Arylnitroolefinen¹⁵¹⁻¹⁵⁷). Mit Palladium-Kohle-Katalysatoren wurde dann die Hydrierung aliphatischer Nitroolefine zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen erreicht¹⁵⁸). Weitere Reduktionsmethoden wie Hydrierung in alkoholischer HCl¹⁵⁹) oder mit Magnesium/Eisessig¹⁶⁰) führen, wie oben bereits erwähnt, ebenfalls zu gesättigten Oximen mit Nebenprodukten wie α -Hydroxyketonen und Säureamiden. In die Klasse der bisher schwer zugänglichen α -Chloroxime gelangt man bei Verwendung von SnCl_2 in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei niedrigen Temperaturen¹⁶¹). Arbeitet man bei höheren Temperaturen mit Raney-Nickel¹⁶²⁾¹⁶³) oder Lithiumaluminiumhydrid¹⁴⁹⁾¹⁵⁰), erhält man unter anderem die entsprechenden Amine. Mit Polysulfidlösungen entstehen Säureamide oder Thioamide¹⁶⁴). Eine weitere sehr interessante Methode fand A. Berndt¹⁶⁵⁻¹⁶⁷), als er jene α, β -ungesättigten Nitroolefine, die am β -C-Atom zweifach substituiert sind, der elektrolytischen Reduktion unterwarf. Es entstanden bei der Elektrolyse in einer Elektronenspinresonanzzelle zwischen Platin-Blech-Kathode und Kupferdraht-Anode Anionenradikale. Ebenfalls beschreibt derselbe Autor eine sterisch erzwungene Cyclisierung von α - β -ungesättigten Nitroverbindungen¹⁶⁸⁾¹⁶⁹). Konjugierte Nitroolefine reagieren sowohl mit Phosphoranen als auch mit Dimethylsulfoxoniummethyld in wasserfreiem Dimethylsulfoxid zu Cyclopropanderivaten¹⁷⁰). Die Umwandlung der Nitroolefine in Ketone gelang D. Nightingale und J.R. Janes¹⁴⁵) durch Behandlung mit Zink und Eisessig zu den entsprechenden Ketoximen und anschließender Reduktion mit Formalin in Gegenwart von 4n-Schwefelsäure, andere Autoren kommen mit Eisen/Salzsäure zu ähnlichen Ergebnissen⁵⁷⁾¹²²⁾¹⁴⁷).

Häufig werden ungesättigte Nitroverbindungen zu Aufbaureaktionen herangezogen. Dies geschah, wie bereits erwähnt, bei Diensynthesen und wurde von A. Lambert und Mitarbeitern¹⁷¹⁾¹⁷²⁾ auf Friedel-Crafts-Reaktionen erweitert. Sie verwandten zunächst Benzol bzw. Toluol mit Aluminiumchlorid als Katalysator und 1- oder 3-Nitropropen⁽¹⁾ als Reaktionspartner, später wurde die Reaktion auf Indol ausgedehnt, wodurch man einen wertvollen Syntheseweg für Tryptamin-Derivate aus den substituierten Nitroalkylindolen¹⁷³⁾¹⁷⁴⁾ fand. Ergänzend sei hier erwähnt, daß aus Anthranilsäure und Nitroolefinen durch Kondensation und anschließender Wasserabspaltung substituierte Tetrahydrochinoline entstehen¹⁷⁵⁾.

In die Reihe der substituierten Pyrazolinderivate gelangt man durch Addition von Diazoverbindungen, wobei man aber die Reaktionen des Diazomethans und Diazoessigesters von denen des Diphenyldiazomethans unterscheiden muß. Erstere reagieren ganz normal, bei letzteren wurde dagegen anhand radioaktiv markierter Substanzen bewiesen, daß beide Stickstoffatome an das β -C-Atom des jeweiligen Nitroolefins gebunden sind¹⁷⁶⁾¹⁷⁷⁾¹⁷⁸⁾.

Zur stickstofffreien Verbindungsklasse der Furane kann man über die Nef-Reaktion gelangen. F. Boberg und Mitarbeiter¹⁷⁹⁾¹⁸⁰⁾ setzen z. B. β -Ketosäureester mit Nitroolefinen um und erhalten die Nitronsäuren (aci-Nitroaddukte), die durch thermische Behandlung der Nef-Reaktion unterliegen. Die entstehenden Reaktionsprodukte werden mit conc. Salzsäure über 1,4-Diketoester und anschließender Decarboxylierung der freien Säuren in Furanderivate überführt. Dieser Syntheseweg ist deshalb interessant, weil Nitroolefine (zumindest geradkettige) relativ leicht zugänglich sind und durch ihre große Reaktionsfreudigkeit hohe Ausbeuten versprechen.

Eine mögliche Aufbaureaktion für langkettige Aminocarbonsäuren suchten H. Stetter und K. Hoehne¹⁸¹⁾ durch Michael-Addition von Dihydroresorcin an aliphatische und aromatische Nitroolefine. Über ein Benzoxazin-N-oxid-Derivat gelangt man auch nach alkalischer Verseifung zu einem Korksäurederivat, durch katalytische Hydrierung zu Indolon(4)-Abkömmlingen. Interessant ist, daß man bei Verwendung von unsubstituiertem Nitroäthylen zu einem ganz normalen Diaddukt des 2,6-Cyclohexandions kommen soll; allerdings werden diese Ergebnisse von einem anderen Arbeitskreis nicht bestätigt¹⁸²⁾.

Eine Darstellung von Nitromerocyaninen entdeckte Th. Severin¹⁸³⁾¹⁸⁵⁾, als er 1-Nitro-2-dimethylaminoäthylen auf Pyridinium-, Chinolinium- und Benzthiazoliumsalze einwirken ließ. Dieses Nitroolefin ist als Nitrovinylgruppenüberträger ebenfalls mit anderen Verbindungen mit aktiver Methylengruppe wie Fluoren und Inden erprobt worden. Über die Darstellung, Eigenschaften und Strukturunterschiede der α -Nitro- β -Aminoalkene gaben J.P.Freeman und W.D.Emmons¹⁸⁶⁾ Auskunft und F.W.Lichtenthaler¹⁸⁷⁾ beschrieb Strukturen von cyclischen Nitro-Enaminen auf Grund des "push-pull"-Effektes der Substituenten an der Doppelbindung und diskutierte die Tautomeriegleichgewichte, wenn zumindest ein Wasserstoffatom am Stickstoff ist.

Weitere Aufbaureaktionen wurden anhand der Reaktionen von Nitroolefinen mit aktiven Methylengruppen¹⁸⁹⁾¹⁹⁰⁾ beschrieben, ebenso jene mit C-H-aciden Komponenten: V.V.Perekalin und Mitarbeiter setzten dabei Malonester¹⁹¹⁾, Dimedon¹⁹²⁾ und Barbitursäure¹⁹³⁾ mit aliphatischen und aromatischen Nitroalkenen um. Ins Detail gehende Malonester-Addukte werden später noch erwähnt.

Im Zuge der Erforschung substituierter Epoxide gelangten H. Newman und R.B. Angier¹⁹⁴⁾ zu den Nitrooxiranen: Sie ließen H_2O_2 in Gegenwart von verdünnter Natronlauge in Methanol mit substituierten Nitroolefinen reagieren und erhielten die heterocyclischen Dreiringe, deren Verhalten jenen ähnelt, die ebenfalls elektronegative Reste besitzen.

Interessant dürfte ebenfalls eine Reaktion sein, die in die Zuckerchemie reicht: J.C. Snowdon und M.O.L. Fischer¹⁵²⁾ gelang eine Kettenverlängerung, als er eine Aldose mit Nitromethan kondensierte, Wasser abspaltete und die Doppelbindung und Nitrogruppe wieder zum gesättigten Aldehyd reduzierte.

Weitere Veröffentlichungen beschreiben Chelatkomplexe der Nitroolefine mit Kupfer als Zentralatom¹⁹⁶⁾, ihre Reaktionen mit Polynitroalkanen¹⁹⁷⁾¹⁹⁸⁾ (Michaeladditionen), konzentrierter Salpetersäure¹⁹⁹⁾, Acylhalogeniden²⁰⁰⁾ und Nitroaminen¹⁹¹⁾

Versuche, mit Hilfe photochemischer und thermischer Reaktionen Nitroolefine mit anderen Verbindungen zu kondensieren oder ihr Verhalten zu studieren, sind beschrieben worden²⁰¹⁾²⁰²⁾: Man konnte das Verhalten gegen α - β -ungesättigte und aromatische Aldehyde unterscheiden. Aus den erstgenannten resultierten Nitroalkohole²⁰³⁾, die zweiten ergaben Nitrostilbenderivate²⁰⁴⁾, die dann in Isoxazolinooxide und in Isoxazole überführt werden konnten (vgl. auch³⁵⁾). Auch über Photochromie-Effekte²⁰⁵⁾²⁰⁶⁾ liegen bereits Veröffentlichungen vor.

Ein kurzer Überblick soll das pharmakologische und industrielle Interesse an Folgeprodukten der Nitroolefine aufzeigen: So werden Nitronitrile in der pharmazeutischen und Farbstoffindustrie verwandt²⁰⁷⁾²⁰⁸⁾²¹¹⁾; große Bedeutung kommt den Additionsprodukten der Olefine mit Natrium- und Ammoniumhydrogensulfit - wichtige Zwischenprodukte in der Waschmittelindustrie - zu²⁰⁹⁾, ebenso der Darstellung von Nitroalkylaminen¹³⁵⁾¹⁸⁶⁾ und der Addition von aromatischen Mercaptanen und Sulfinsäuren²¹⁰⁾.

Die bei der letzten Reaktion entstehenden Produkte können durch Reduktion in β -Arylmercaptophenyläthylamin und β -Arylsulfonylphenyläthylamin umgewandelt werden, was für die Pharmakologie von Interesse ist. Für das gleiche Fachgebiet kommen Addukte der Nitroolefine mit Malonestern in Frage. C.T.Bahner²¹²⁾ setzte verschiedene der Alkene mit Natrium in Dioxan um, ein anderer Arbeitskreis untersuchte die Reaktion mit β -Nitro- β -methylstyrol und α -Nitrostilben²¹³⁾ (wobei gleichzeitig die Stereochemie der Reaktionsprodukte erforscht wurde).

Schließlich soll noch die Wirkung gegenüber lebenden Organismen erwähnt werden. So werden zum Beispiel äußerlich Haut, Augen und Atmungsorgane angegriffen, und pathologische Veränderungen an Herzen, Lungen, Lebern und Nieren von höheren Säugetieren festgestellt. Ebenso wurden pilztötende Eigenschaften festgestellt, außerdem zeigte sich chemotherapeutische Wirksamkeit gegenüber Mikroorganismen^{214 - 220)}.

Physikalische Daten wie Brechungsindices, Dichten, Siedepunkte und Viskositäten sind in großer Zahl tabelliert^{221) 222)}, ebenfalls sind Niederschriften über Dipolmomentmessungen²²³⁾ und polarographische Studien²²⁴⁾ vorhanden.

Eine große Schwierigkeit bei der Darstellung von Nitroolefinen ist ihre große Neigung unter diesen Bedingungen bereits zu polymerisieren. Es wurden auch gezielte Polymerisationen durchgeführt^{54) 225) 226)}, die aber nicht zu technisch brauchbaren Produkten führte. Wir dagegen stellten fest, daß polymeres ω -Nitrostyrol beim Dauerversuch als Diaphragmamaterial in der Brennstoffzelle ähnliche Eigenschaften wie Teflon aufwies; es widerstand bis 150°C konzentrierter Phosphorsäure.

B. Spezieller Teil

I. Umlagerungen der Nitroolefine

a) Drei-Kohlenstoff-Tautomerie

Voraussetzungen für eine Drei-Kohlenstoff-Tautomerie ist eine bewegliche Doppelbindung und mindestens ein Proton in α -Stellung zur ungesättigten Bindung. Unter diesen Bedingungen kann sich ein tautomeres Gleichgewicht einstellen, welches dann von den verschiedenen Substituenten abhängt:



Unter Verschiebung der Doppelbindung wandert also ein Proton an ein β -C-Atom. Die Beweglichkeit der Doppelbindung hängt nun von sterischen und induktiven Effekten ab. Im Tautomeriesystem der Nitroolefine spielt zusätzlich die elektronenanziehende Wirkung der Nitrogruppe eine wichtige Rolle. Bei verzweigten und unverzweigten geradkettigen Olefinen ist sie der beherrschende Faktor, bei cyclischen Nitroolefinen spielt die Konformation des Ringes zusätzlich eine große Rolle. Ein Energievergleich dieser beiden Verbindungsklassen zusammen mit den jetzigen Strukturkenntnissen zeigt das sehr deutlich. Ist die Nitrogruppe an ein C-Atom gebunden, welches an der Doppelbindung beteiligt ist, so muß beim Übergang konjugiert $\rightarrow$ dekonjugiert der Betrag der Konjugationsenergie zugeführt werden. Diese Standardreaktionsenthalpie beträgt z. B. für den Übergang 3-Nitropropen zu trans-1-Nitropropen(1) 3,5 - 4,0 kcal/Mol.²²²⁾ Es wurde nun bewiesen, daß der Übergang



sowohl beim 5-Ring als auch beim 6-Ring irreversibel sind. Das heißt aber, daß die gewonnene Konformationsenergie bei weitem die Konjugationsenergie überschreitet, da auch thermisch keine Rückreaktion festzustellen war. Anscheinend in Unkenntnis dieser Tatsachen schlossen H.B. Fraser und G.A.R. Kon²⁵⁾, die Tautomerieversuche an β - γ -ungesättigten Nitrocycloalkenen unternahmen, daß ganz allgemein dekonjugierte Nitroolefine stabiler seien. Das Gegenteil ist häufig genug inzwischen bewiesen²³³⁻²³⁵⁾.

Das Tautomeriegleichgewicht hängt, neben der Fähigkeit der Substituenten Elektronen an sich zu ziehen, vom Lösungsmittel und der Temperatur ab. Diese Tatsachen wurden schon bei Untersuchungen der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie an verschiedenen substituierten Olefinen gefunden; eine Übersicht bis 1965 findet sich in der Academic Press, New York von D.J. Cram²³⁶⁾. So wurden Umlagerungen an aliphatischen Olefinen²³⁷⁻²⁴⁰⁾, Allylsulfiden, -sulfoxiden und -sulfonen²⁴¹⁾, Fluoralkenen²⁴²⁾, Allylaminen²⁴³⁾²⁴⁴⁾, ungesättigten Methoxyverbindungen, Nitrilen, Estern, Ketonen und Säuren²³³⁾²⁴⁵⁻²⁴⁷⁾ beobachtet; dabei fand man bei den Allylaminen eine hohe cis-Stereoselektivität bei der Umlagerung im Fall des Propenylamins²⁴⁸⁾.

Die Wahl des Katalysators ist vom System abhängig. Es wurden Verbindungen unterschiedlicher Basizität verwendet. H. Shechter und J.W. Shephard⁵³⁾ stellten mit Alkalihydroxiden in alkoholischer Lösung ein Gleichgewicht im System des 1-Nitro-2-methylpropen(1) her und erhielten ein Verhältnis dekonjugierte Form zu konjugierter wie 1:4. Dies konnte auch gaschromatographisch von G. Hesse, R. Hatz und H. König²³⁴⁾ bewiesen werden. Dagegen konnten die Ergebnisse von F.G. Bordwell und E.W. Garbisch⁹⁶⁾, die 2-Nitrobuten(2) mit Triäthylamin in Äther oder Chloroform in ein tautomerer Gleichgewicht brachten, nicht bestätigt werden, wie P. Schagerl²³⁵⁾ berichtet. Ebenfalls widerlegt wurden Berichte von einer Gleichgewichtseinstellung am 1-Nitropropen(1), deren Auswertung anhand der Integration der NMR-Spektren geschah.

Auch hier kamen G. Hesse und V. Jäger²³²⁾ mittels der Gaschromatographie zu anderen Ergebnissen. Basenkatalysiert und thermisch gelangte P. Werkhoff zu verschiedenen Nitromethylbutenen und konnte Aussagen über Gleichgewichtslage und Kinetik der Tautomerieabläufe machen. Durch umfangreiches spektroskopisches Material wurden seine gaschromatographischen Ergebnisse belegt.

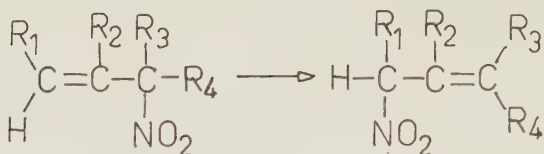
Versuche über die thermische Abhängigkeit²⁴⁹⁾ des Tautomerengleichgewichts oder über dessen Beeinflussung oder Einstellung durch photochemische Einflüsse²⁵⁰⁾ sind gemacht worden, können aber nicht als zuverlässig gelten, da, ausgehend von den zwei Isomeren, nicht dieselbe Produktverteilung erhalten wurde.

Zusammenfassend kommt man zu folgendem Ergebnis: Um zu klaren Aussagen zu kommen, werden die einzelnen Isomeren eines Tautomerengleichgewichts am besten über die präparative Gaschromatographie rein dargestellt und anhand von UV-, IR- und NMR-Spektren eindeutig identifiziert. Die Isomeren können nach der Gleichgewichtseinstellung durch Vergleich der Gaschromatogramme erkannt und daraus auch ihr Anteil berechnet werden. Es stellt sich heraus, daß bei basenkatalysierten Reaktionen bei geradkettigen Nitroolefinen die konjugierte Form bevorzugt wird. Was dabei sich schon andeutet, setzt sich bei Cycloolefinen verstärkt fort. Ist die Doppelbindung alkylsubstituiert, so nimmt der dekonjugierte Anteil zu. Ebenso muß man im cyclischen System den Konformationsproblemen, gerade bei endo- oder exo-ständiger Doppelbindung, große Bedeutung zumessen.

b) 1,3-Nitroallylumlagerungen

Da im Laufe der Arbeit auch eine Diskussion der 1,3-Nitroallylumlagerungen im Cyclohexenring ansteht, soll hier eine Zusammenfassung über bisher vorliegende Erkenntnisse gegeben werden.

Unter einer 1,3-Allylumlagerung versteht man ganz allgemein die Wanderung einer α, β -Doppelbindung in die β, γ -Stellung unter gleichzeitigem Wechsel eines Substituenten am γ -C-Atom zum α -C-Atom. Z. B.

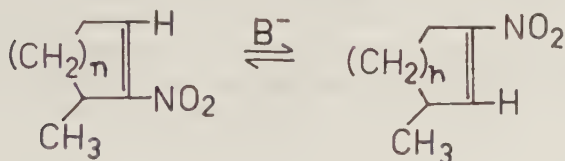


Untersuchungen wurden durchgeführt an Nitroolefinen²⁵¹⁾, Allylalkoholen, Allylthern, Allylhalogeniden, Phenylallylestern, allylischen Grignardverbindungen²⁵²⁾ und Allylaminen²⁵³⁾. Da diese Umlagerungen zweifelsohne Radikalreaktionen sind, wurden entsprechende Methoden verwandt, die am Beispiel der verzweigten Nitropentene erläutert werden sollen. Erkannt und identifiziert wurden diese Allylumlagerungen bei der Abspaltung von Wasser aus Nitroalkoholen, d. h. es traten nicht erwartete Isomere des Nitroolefins auf. Es wurden also dekonjugierte Isomere aus dem Olefingemisch abgetrennt und in Substanz oder hochsiedenden Lösungsmitteln wie Toluol oder Äthylenglykol erhitzt. Nach kurzer Induktionsperiode stellte sich ein Gleichgewicht ein, welches, ausgehend von beiden reinen Isomeren, das gleiche war. Da bei Raumtemperatur keine Umlagerungen stattfanden, nahm man eine teilweise Zersetzung der Nitroolefine an (Induktionsperiode), bei der NO_2 entsteht. Dies konnte bewiesen werden, als man ein Isomeres mit wenig NO_2 (Aus dem Gasraum über rauchender Salpetersäure) versetzte und bei Raumtemperatur stehen ließ. Es stellte sich nun spontan ein ähnliches Gleichgewicht ein; ähnlich, weil das überschüssige NO_2 mit den Olefinen reagierte.

Die gleichen Ergebnisse ergaben andere Radikalbildner. Keine Umlagerungen fanden jedoch bei Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe statt.

d) 1,2-Nitrogruppenverschiebung

Über die Verschiebung der Nitrogruppe nach folgendem Schema



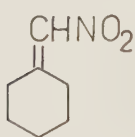
liegen für Ringsysteme noch keine Ergebnisse vor. Es wurde bisher nur am Nitrocyclohexen durch H-D-Austausch gezeigt, daß dort das β -H-Atom an der Doppelbindung genügend Acidität aufweist, um eine Wanderung der Nitrogruppe zu ermöglichen. Eine sehr ausführliche Beschreibung des Reaktionsmechanismus liegt dagegen für verzweigte Nitroolefine vor²⁵¹). Anhand des Systems 1-Nitro-3-methylbuten(1) / 2-Nitro-3-methylbuten(1) wurde bewiesen, daß die Umlagerung basenkatalysiert vor sich geht, und daß Voraussetzung ein β -cis-Wasserstoffatom sein muß. Ebenfalls stellte sich heraus, daß die EndEinstellung des Gleichgewichts vom Lösungsmittel abhängig ist. Die Produktverteilung und die Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung sind von der Substitution der Doppelbindung abhängig, in der Art, daß der Anteil des Nitroolefins mit der Nitrogruppe am C-Atom mit kleinerem Alkylrest zunimmt in der Reihenfolge $\text{H} > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5$. Sind die Alkylreste fast gleich ($\text{R}_1\text{-CH}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{-R}_2$, $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$) so liegt die Verteilung entsprechend der Theorie 55% $\{\text{C}(\text{NO}_2)\text{-CH}_3\}$ zu 42% $\{\text{C}(\text{NO}_2)\text{-C}_2\text{H}_5\}$ vor.

II. Darstellung von cyclischen Nitroolefinen

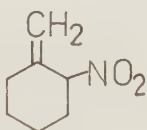
1) Derivate mit Cyclohexangerüst

Um über die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie im Cyclohexenring umfassende Aussagen machen zu können, war es nötig, von den reinen Nitroolefinen ausgehend Umlagerungen zu untersuchen. Zur Darstellung kamen verschiedene Methoden in Frage, da man drei verschiedene Olefin-Arten unterscheiden kann.

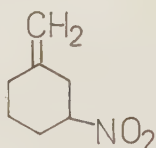
Zunächst seien Darstellungsmethoden jener Olefine mit exoständiger Doppelbindung besprochen, deren Isomere sich aus folgenden Verbindungen zusammensetzen:



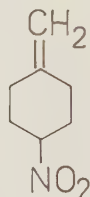
I



II



III



IV

Auch hier können konjugierte und dekonjugierte Formen auftreten. Es kommen drei Synthesewege in Frage: Grundsatz ist in jedem Fall Cyclohexanon. Das Isomere I, Cyclohexylidennitromethan, kann in sehr geringen Mengen in einer der Aldolkondensation vergleichbaren Reaktion aus Cyclohexanon und Nitromethan mit Natriumäthylat als Katalysator hergestellt werden. Das zunächst entstehende 1-Nitromethylcyclohexanol wird in sein Acetat überführt; bei der anschließenden Essigsäureabspaltung mit Natriumcarbonat steht offenbar die Bildung der exo- oder endo-Doppelbindung in Konkurrenz. Bereits erwähnt wurde der Unterschied zwischen konjugierten und dekonjugierten Nitroolefinen in der aliphatischen und allylcyclischen Reihe jener Verbindungen.

Es soll aber gerade bei Verbindungen, die die Nitrogruppe in der Seitenkette gebunden haben, darauf hingewiesen werden, daß bei den entsprechenden Dehydratisierungsmethoden eine Isomerisierung nicht sicher ausgeschlossen werden kann.

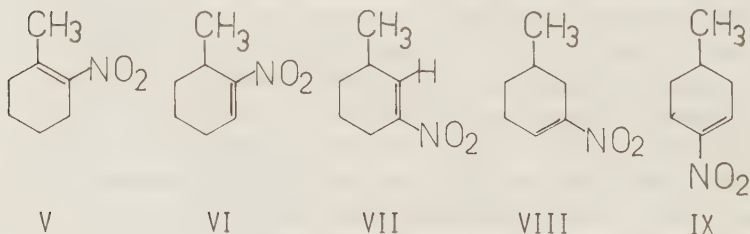
Einen weiteren Weg bietet die Wittig-Reaktion. Dabei stehen allerdings zwei Schwierigkeiten im Weg: Wenn auch die Darstellung des Nitromethylenphosphoniumbromids gelingt, so reduziert die in α -Stellung zum Phosphor stehende Nitrogruppe durch ihren elektronenanziehenden Charakter die Nucleophilie derart, daß kaum eine Reaktion eintritt. Sollte entgegen den Erwartungen trotzdem die Verbindung mit exo-ständiger Doppelbindung entstehen, so wäre sie unter den Umständen der Reaktion sicher nicht faßbar, da sie in Gegenwart von starken Basen zur endo-Verbindung umlagern würde. Aber auch dieses Produkt konnte nicht isoliert werden.

Eine dritte, unter relativ milden Bedingungen verlaufende Reaktion wird zur Zeit noch bearbeitet. Ausgehend vom Cyclohexanon stellt man mit Orthoameisensäureester in 95%iger Ausbeute das Ketal dar und läßt dieses mit Nitromethan reagieren. Diese Reaktion wurde mit Erfolg bei N-Methylpyrrolidin-2-aldehyd angewandt (was später mit verwandten Verbindungen noch beschrieben wird). Die Vorteile liegen in der niedrigen Reaktionstemperatur und der leichten Trennung der Folgeprodukte, von denen Nitromethan und entstehender Äthylalkohol bereits bei Raumtemperatur entfernt werden können. Hier würde sich eventuell ein Weg abzeichnen, das labile Isomere I in größeren Ausbeuten zu erhalten. Allerdings scheidet eine Reindarstellung über die präparative Gaschromatographie oder Destillation aus, da der Siedepunkt zu hoch liegt, um das Olefin in sinnvoller Zeit durch eine präparative GC-Säule zu strömen. Andererseits - und bei entsprechendem Füllungsmaterial sicher sehr gut - müßte eine Reinigung der Reaktionslösung mittels der Flüssigkeits- oder Hochdruckflüssigkeitschromatographie gelingen.

Vielfersprechender erschien die Darstellung des dekonjugierten Isomeren II, 2-Nitromethylencyclohexan, da man das wesentlich reaktivere Triphenylmethylphosphoniumbromid einsetzen kann. Aber auf diesem Weg wurde überhaupt kein 1-Methyl-2-nitrocyclohexen(1) erhalten, was wieder auf die basischen Reaktionsbedingungen, auf eine mögliche Enolisation des Ausgangsproduktes und auf die Acidität des Wasserstoffatoms am Nitro-C-Atom zurückzuführen ist. Man erhält also in jedem Fall das Phosphoniumsalz der Enolform. Nebenbei sei noch erwähnt, daß auch bei der Darstellung des Nitrocyclohexanons nur unbefriedigende Ausbeuten erzielt wurden.

Sicherlich hätte die Wittig-Reaktion bei den Isomeren III und IV zum Erfolg geführt, da sich der Einfluß der Nitrogruppe in 3- oder 4-Stellung nicht mehr in dem Maße wie beim 2-Nitrocyclohexanon auswirkt, und da die exo-ständige Doppelbindung aus dem Cyclohexanon im Verlaufe dieser Reaktion bis zu 85% d. Th. gebildet wird. Allerdings scheiterten die Bemühungen bereits bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen, da die abschließende Dieckmann-Kondensation der 2- bzw. 3-Nitroheptandicarbonsäure nur uneinheitliche Zerfalls- oder Polymerisationsprodukte ergab.

Die zweite Isomerengruppe stellen die konjugierten cyclischen Nitroolefine dar, die ihre Doppelbindung im Ring besitzen:



Auch bei der Synthese der Verbindungen V - IX wurden verschiedene Wege beschritten. Ausgangsprodukte waren die drei isomeren Methylcyclohexanone, die verschiedenen Methylcyclohexanole und Methylcyclohexen. Von den Keto-Verbindungen ausgehend wurde in α -Stellung zur Carbonylgruppe nitriert, dann zum Alkohol reduziert und anschließend Wasser abgespalten. Aber selbst bei der schonendsten Dehydratisierung über das Acetat des Alkohols machen sich schon Umlagerungserscheinungen bemerkbar. Auch hier stört, im Gegensatz zu allen anderen Reaktionsschritten, die niedrige Ausbeute an α -Nitroketonen.

Ausgehend von den Methylcyclohexanolen störte bereits bei der Herstellung der Olefine das entstandene Reaktionsgemisch. Es setzte sich aus allen drei Methylcyclohexenen zusammen und ließ sich durch Destillation nicht trennen. Dabei spielte auch keine Rolle, ob über das Acetat mit Natriumcarbonat in Benzol das Olefin gebildet wurde, oder ob Oxalsäure oder Phosphorpentoxid als Wasseracceptoren verwandt wurden (Tabelle 1). Einzige Ausnahme war das 1-Methylcyclohexanol(1):

In diesem Falle wurde zu etwa 98% 1-Methylcyclohexen(1) erhalten. Den Alkohol selber erhielten wir aus einer Grignard-Reaktion von Methylmagnesiumbromid mit Cyclohexanon. Die prozentuale Zusammensetzung wurde durch Berechnung der Peakflächen des Gaschromatogramms bestimmt, die Identifikation der einzelnen Peaks geschah durch Vergleich der NMR-Daten der verschiedenen Destillate.

TABELLE 1

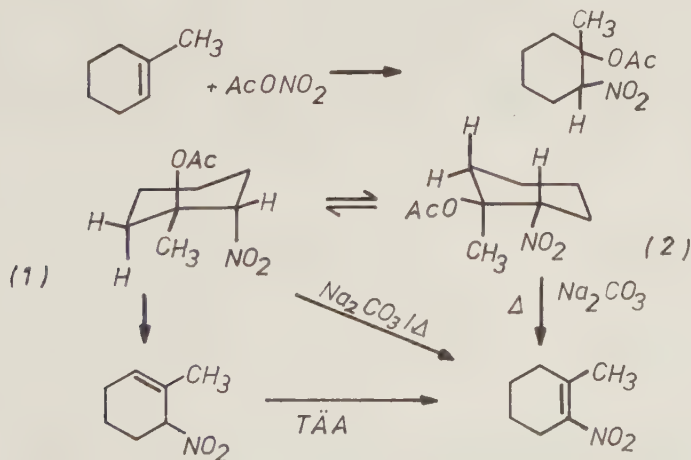
ZUSAMMENSETZUNG EINES METHYLCYCLOHEXEN-
GEMISCHES BEI VERSCHIEDENEN AUSGANGS-
SUBSTANZEN

Ausgangsprodukt	ZUSAMMENSETZUNG NACH DESTILLATION		
	1-Methylcyclohexen(1)	3-Methylcyclohexen(1)	4-Methylcyclohexen(1)
2-Methylcyclohexanol(1)	71 %	19 %	10 %
3-Methylcyclohexanol(1)	10 %	48 %	42 %
4-Methylcyclohexanol(1)	9 %	23 %	68 %
1-Methylcyclohexanol(1)	98 %	1,5 %	0,5 %

Die so erhaltenen Olefine können nun mit Acetylnitrat zur Reaktion gebracht werden. Man legt in einem Dreihalskolben Acetanhydrid vor und tropft unter starker Kühlung konzentrierte Salpetersäure dazu. Die Bildung des Nitrats ist in spätestens einer halben Stunde vollständig. Dann wird die vorausberechnete Menge des Cycloalkens auf einmal unter starkem Rühren dazugegeben, wobei sich die Temperatur von -20°C auf etwa 7°C erhöht. Nachdem der größte Teil reagiert hat, kühlt sich die Lösung wieder ab; das Kältebad wird entfernt und man rührt noch etwa zwei Stunden. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und mit 5 100ml-Portionen Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das ungereinigte Produkt weiterverwandt. Dazu wurde nach einer Methode von H.B. Hass, A.G. Susie und R.L. Heider²²⁷⁾ verfahren, die Natriumcarbonat und Nitroalkylacetat im Molverhältnis 1 : 2 einsetzten und in Benzol zum Sieden erhitzten.

Mit Hilfe der Gaschromatographie und NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, daß bei der Reaktion Olefin - Acetylnitrat bereits Nitroolefine gebildet werden. Wir erhielten ziemlich genau einen Anteil von 50% Nitroolefin und die gleiche Menge des Nitroalkoholacetats. Erstaunlicherweise wurden aber nur dekonjugierte Nitroverbindungen gefunden, obwohl (wie in dieser Arbeit erkannt wird) auch im Ringsystem der Zustand des konjugierten Nitroolefins günstiger ist. Bei der Addition des Ionenpaares $\text{AcO}^{\ominus}\text{NO}_2^{\oplus}$ an die Doppelbindung des Ringsystems entsteht auf jeden Fall das trans-Anlagerungsprodukt, also axial-axial (aa) oder äquatorial-äquatorial (ee). Da bei der anschließenden Olefinbildung eine bimolekulare Eliminierung stattfindet, kann nur Verbindung (1) reagieren, da cis-Eliminierungen (z.B. Esterpyrolyse) bei dieser Reaktionstemperatur ($-20^{\circ} - 0^{\circ}\text{C}$) nicht ablaufen. Auch trans-Verbindungen reagieren unter diesen Bedingungen nur, wenn die austretenden Substituenten beide axial stehen. Dieser Fall liegt in Verbindung (1) vor.

Folgendes Formelschema soll dieses Ergebnis erklären:



Beide Verbindungen (1) und (2) können durch Erhitzen in Benzol mit Na_2CO_3 in das konjugierte Olefin überführt werden, letzteres erhält man ebenfalls aus dem dekonjugierten mit Triäthylamin.

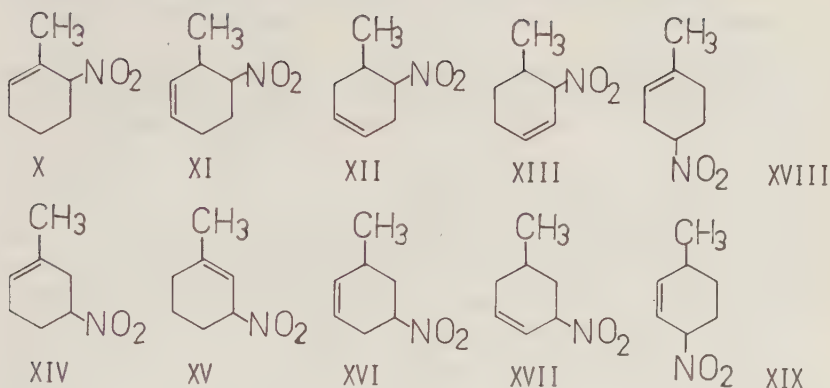
Zur Erläuterung von Tabelle 2, in der die Anteile verschiedener Nitroolefine festgehalten sind, muß erwähnt werden, daß die Prozentzahlen auf die Gesamtmenge der Olefinfraktionen bezogen sind.

TABELLE 2 PROZENTUALE AUFTEILUNG DES NITROOLEFINGEMISCHES
BEI DER REAKTION METHYLCYCLOHEXEN-ACETYLNITRAT

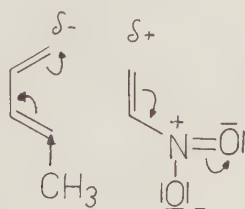
Ausgangs- produkt	I s o m e r e O l e f i n e							
	V	VII	VIII	IX	X	XIII	XV	XVII
1-Methylcyclo- hexen(1)	41	-	-	-	45	-	14	-
3-Methylcyclo- hexen(1)	-	38	20	-	-	42	-	-
4-Methylcyclo- hexen(1)	-	9	18	37	-	-	-	36

Erwartungsgemäß sind die Reaktionsprodukte bei der Nitrierung mit Distickstofftetroxid anders. Zwar entstehen auch dabei dekonjugierte Olefine, jedoch nur zu 5 - 10% je nach Ausgangsmaterial. Die Hauptbestandteile sind Dinitroparaffine und Nitronitrate oder unter anderen Reaktionsbedingungen die sogenannten Nitrosite. Die Anzahl der entstandenen Nitroverbindungen wird später besprochen und deren Identifikation und Eigenschaften erläutert. Aus dem entstandenen Stoffgemisch stellten wir mit wässriger Natronlauge die Nitroolefine her und gelangten auf diesem Weg zu den ungesättigten Verbindungen in einer Gesamtausbeute von 58%. Davon waren 82% konjugiertes und 18% dekonjugiertes Nitroolefin, wie Gaschromatographie und NMR-Spektren zeigten.

Die Darstellung verschiedener dekonjugierter Nitroolefine ohne etwaige Umlagerungsprodukte gelang uns bei der Anwendung der Diels-Alder-Reaktion:

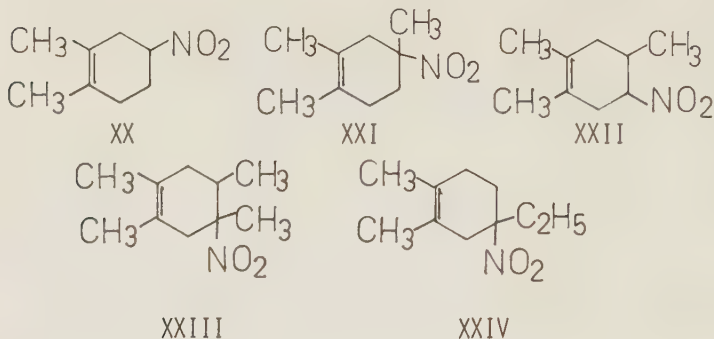


So wurde XI durch die Reaktion von Pentadien(1,3) mit Nitroäthylen in 91% Ausbeute hergestellt¹¹¹⁾. Zwar hatten wir gehofft, ein Gemisch der Isomeren XI und XVI zu erhalten, was uns aber auch durch Variation der Versuchsbedingungen nicht gelang. Es ist aber durchaus verständlich, wie folgendes Bild zeigt, in dem die Nitrogruppe des Äthylens durch induktiven und mesomeren Effekt eine teilweise positive Ladung am β -C-Atom entstehen läßt, und gleichzeitig die Methylgruppe eine schwache negative Ladung am C_1 -Atom induziert:

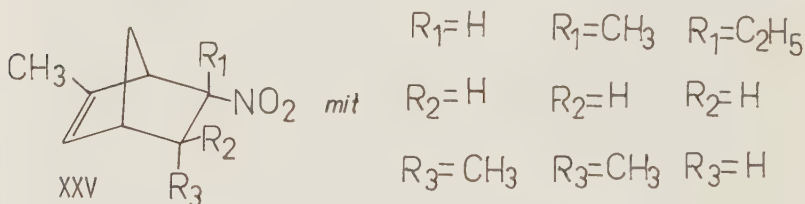


Auf die gleiche Weise gelangten wir bei der Addition von 1-Nitropropen(1) an Butadien zum Isomeren XII, allerdings nur zu 53%.

Um den Einfluß einer Methylgruppe am 6-Ring auf die Tautomerie festzustellen, wurden nacheinander alle sechs C-Atome monosubstituiert, und wir erhielten folgende Verbindungen:

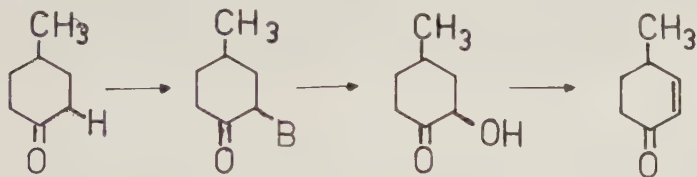


Um eine Umlagerung mit sehr großer Sicherheit auszuschließen, wurden folgende Verbindungen synthetisiert, die alle ein Brückenkohlenstoffatom besitzen und deren Doppelbindung 3-fach substituiert ist:



Eine weitere Methode einheitliche Isomere des Nitromethylcyclohexens herzustellen versuchten wir über das 4- und 5-Methylcyclohexen(2)ol. Dieser Weg hatte aber teilweise nur beim Isophoron Erfolg; in diesem Fall konnte mit Acetylnitrat in geringen Mengen ein Nitroolefin erhalten werden, dessen Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylfunktion stand. Bei der Reduktion der Verbindung stellte sich aber heraus, daß auch dieser Weg zu keinen eindeutigen Ergebnissen führte. Dies war umso bedauerlicher, als unsere

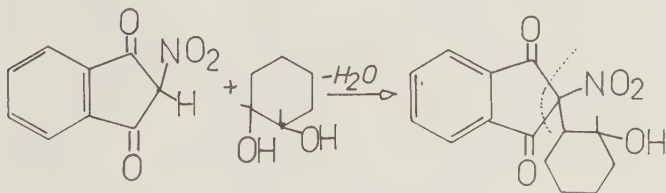
Synthese des Methylcyclohexenons nach folgendem Formelschema erfolgreich war:



Allerdings konnte aus dieser Verbindung nicht einmal das Nitroolefin des Ketons isoliert werden.

Weitere Versuche eventuell aus der aromatischen Reihe zu den von uns gewünschten Produkten zu kommen, schlugen ebenfalls fehl. So wird zwar die Reduktion von 1,3-Dinitrobenzol zum Dinitrocyclohexen beschrieben³⁰³⁾, aber auch durch Variation der Reduktionsmöglichkeiten gelangten wir nie etwa vom Nitrotoluol zu einem Nitroolefin; ähnlich waren die Ergebnisse, wenn wir Nitrokresol zu reduzieren versuchten.

Die Darstellung der Isomeren, die in der Seitenkette die Nitrogruppe tragen, die Doppelbindung aber im Ring, ist für das 1-Nitromethylcyclohexen(1) bereits beschrieben worden. H.J. Dauben und Mitarbeiter brachten Cyclohexanon und Nitromethan bei Raumtemperatur sechs Tage lang zur Reaktion. Unter dem Einfluß von Piperidin und Magnesiumsulfat erhielten sie das Olefin in 54% Ausbeute. Dazu sei noch eine in anderem Zusammenhang bereits erwähnte Methode beschrieben, wobei allerdings gesagt werden muß, daß sie noch nicht so ausgereift ist, daß über endgültige Ergebnisse berichtet werden kann. Es wurde versucht, 2-Nitroindandion(1,3) oder sein Natriumsalz mit Cyclohexandiol oder α -Bromcyclohexanol zur Reaktion zu bringen. Das entstehende Produkt würde dann zu Phtalsäure und einem Nitromethylcyclohexanderivat hydrolysiert:

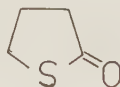
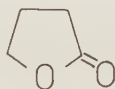
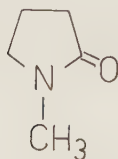


Sollte dieser Weg nicht zum Erfolg führen, könnte man, da 2-Nitro-2-bromindandion(1,3) sehr leicht darzustellen ist, versuchen über eine Kupfer-Lithium-Verbindung eines substituierten Cyclohexans eine Verknüpfung der beiden Moleküle zu erreichen. Über Reaktionen der sehr reaktiven Cu-Li-Alkyle berichtet J.E. Corey²²⁸).

2) Andere Nitroolefine

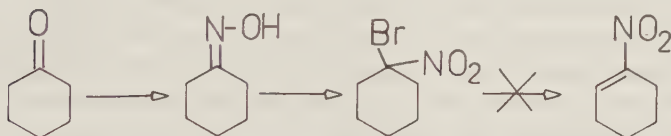
Ein weiteres Olefin, welches aber für Tautomerieversuche ungeeignet ist, wurde von uns in einer neuen Variante der Synthesewege hergestellt. Wir behandelten Inden wie oben beschrieben mit Acetylnitrat. Die nicht wässrige Schicht und die Ätherextrakte der anorganischen Phase wurden getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Von diesem Rohprodukt wurde ein Teil auf eine mit basischem Aluminiumoxid (Akt. Super 1) gefüllte Säule gegeben, wo es einsickerte und in kürzester Zeit verkohlte. Daraufhin verdünnten wir die Substanz mit sehr viel n-Hexan und gaben sie in Lösung auf die Säule. Eluiert wurde mit Benzol, und wir erhielten neben wenig Inden und 2-Nitroindanol(1)acetat als Hauptbestandteil 2-Nitroinden. Die Leichtigkeit, mit der dabei eine Reaktion stattfindet, ist verständlich, wenn man bedenkt, daß im Endprodukt Nitrogruppe, Doppelbindung und aromatischer Kern in Mesomerie stehen.

Außerdem versuchten wir drei Heterocyclen, die in α -Stellung zum Heteroatom eine Carbonylfunktion besitzen, über die Ketale mit Nitromethan zu kondensieren.



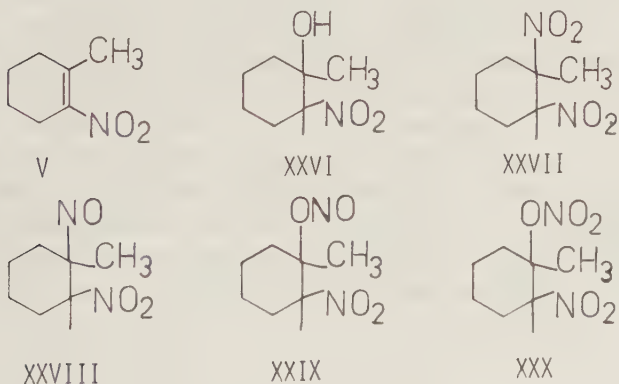
Dies gelang allerdings nur beim N-Methylpyrrolidon^{230) 231)} mit 86% Ausbeute. Interessant wäre noch gewesen, ob Tetraphenylcyclopentadienon mit Nitromethan zur Reaktion gebracht werden könnte, da sich möglicherweise interessante Umlagerungen ergeben könnten. Das gelang uns aber auch bei Einsatz stärkster Basen als Katalysator nicht.

Eine weitere Synthese wurde noch geprüft, die aber auch zu keinem brauchbaren Ergebnis führt:⁷¹⁾



5) Nebenprodukte bei der Anlagerung von N_2O_4 an Methylcyclohexen

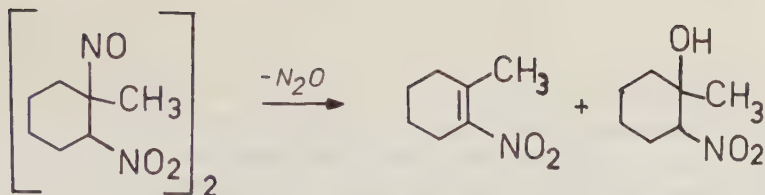
Bei der Reaktion von Distickstofftetroxid mit 1-Methylcyclohexen(1) als Beispiel sind folgende Verbindungen möglich und wurden bei anderen Olefinen als entsprechende Produkte identifiziert. Allerdings fehlt jegliche spektroskopische Beschreibung, sodaß wir auch hier einen Beitrag leisten können.



Davon wurden V, XXVI und XXVII bereits früher erwähnt. Auch aus den drei anderen Nitroverbindungen können mit verdünnter Natronlauge Isomere des Nitromethylcyclohexens hergestellt werden.

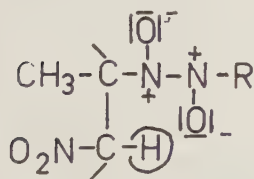
Von größerem Interesse waren die Nitrosite, da zwar bislang in der Literatur ähnliche Verbindungen erwähnt werden, jedoch über ihre Eigenschaften und Reaktionen kaum etwas berichtet wird. Darüber aber geben unsere Untersuchungen anhand des spektroskopischen Materials gute Einblicke. Baeyer²⁵⁴⁾ erhielt einen Nitrosit vom Cyclohexen, ebenfalls Wieland und Blumlich²⁵⁵⁾ nach einer anderen Methode. Bloomfield und Jeffrey²⁵⁶⁾ stellten ebenfalls α -Nitrosonitrocyclohexan her und bewiesen durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht eine dimere Struktur. Dieser Beweis gelang uns mit Methoden der Massenspektroskopie, den Ergebnissen der UV-Bestrahlung, durch die Betrachtung des zeitlichen Ablaufs einer lösungsmittelabhängigen Reaktion im IR-Spektrum und mittels der Lage eines Protonenpeaks im NMR-Spektrum.

Die Eigenschaften der Nitrosite hängen weitgehend von ihrer Struktur ab. So ist der Nitrosit des Indens in keinem organischen Lösungsmittel lösbar, läßt sich nicht sublimieren und zersetzt sich bei Behandlung mit Alkalien zu Derivaten der Benzoesäure, d. h. er bildet nicht das Nitroolefin. Ähnlich verhält sich der Nitrosit des α -Terpinens, bei dem auch keine dimere Struktur feststellbar war. Die gleichen Verbindungen des Cyclohexens und des 4-Methylcyclohexens konnten dagegen aus Methanol umkristallisiert werden und gaben mit Alkalien die Nitroolefine. Eine besondere Stellung nimmt der Nitrosit von 1-Methylcyclohexen ein. Hier liegt eine Nitrogruppe an einem tertiären C-Atom vor. Beim Versuch, aus Methanol umzukristallisieren, werden Nitroolefin und Nitroalkohol gebildet, bei der Sublimation spaltet sich die Verbindung zum herrlich blauen Monomeren, um nach etwa einem Tag wieder das farblose Dimere zu bilden.

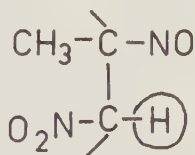


Beim längeren Stehenlassen bilden sich unter Braunfärbung ebenfalls 1-Nitro-2-methylcyclohexen(1) und 1-Methyl-2-nitro-cyclohexanol(1). Zufällig erkannten wir beim Vermessen des UV-Spektrums, daß der Nitrosit eine lösungsmittelabhängige Reaktion eingeht. Bei genauerer Untersuchung stellten wir anhand des NMR-Spektrums fest, daß in CCl_4 eine Zerfallsreaktion im Sinne der obigen Gleichung stattfindet, allerdings nur unter Bildung des Olefins, in Benzol dagegen nicht. Einen weiteren Beweis stellte das IR-Spektrum dar, in dem das Signal der Nitrosogruppe nach sechs Tagen fast völlig verschwunden war, und dafür eine neue C=C-Bande erschien. Weiter konnten wir feststellen, daß mindestens die Nitrogruppe im Nitrosit mit Benzol einen Komplex bildet und dadurch ihre Anisotropie derart verstärkt wird, daß das Signal der Methylgruppe im NMR-Spektrum (normalerweise etwa 1,6 ppm) bei 0,6 ppm (!) erscheint. Den gleichen Effekt konnten wir auch bei den isomeren Nitroolefinen feststellen, jedoch war die Verschiebung wesentlich geringer (0,3 - 0,4 ppm).

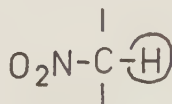
Ebenfalls wurde der unterschiedliche Einfluß der Substituenten bei Nitro- und Nitronitrosoverbindungen sowie beim dimeren Nitrosit festgestellt:



5,9 - 6,2 ppm



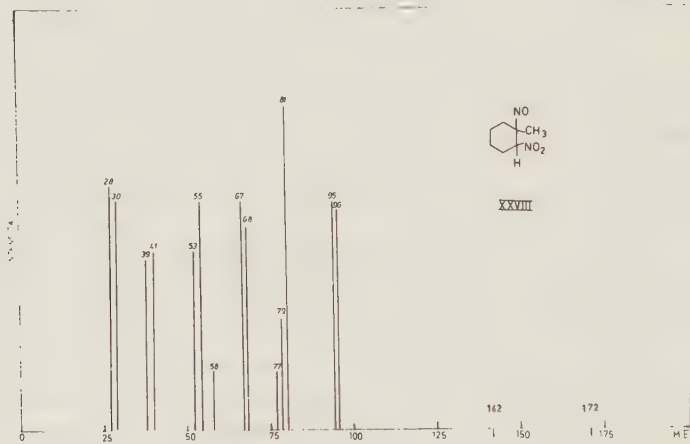
5,1 - 5,4 ppm



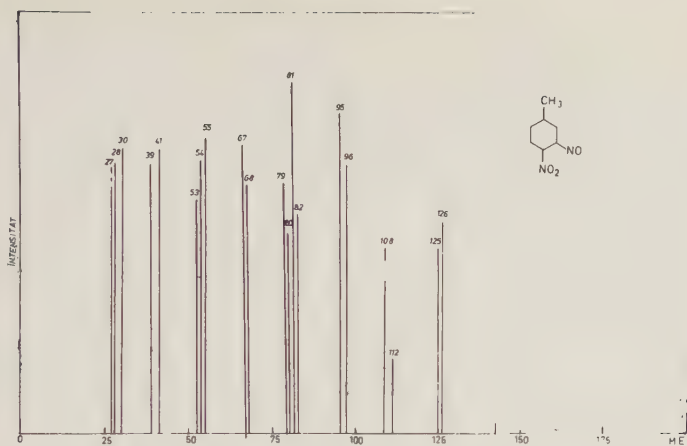
4,7 ppm

Weitere Beweise für die postulierte Struktur des Nitrosits gab das UV-Spektrum. Neben einer Anregung bei $209\text{ m}\mu$ für die Nitrogruppe am sekundären C-Atom erschienen zwei weitere Banden, wobei jene bei $290\text{ m}\mu$ die dimere cis-Verbindung anzeigt, jene bei $300\text{ m}\mu$ die Nitrosogruppe des Monomeren; dabei bedeutet $290\text{ m}\mu$ den Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ und $300\text{ m}\mu$ die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung.

Endgültigen Aufschluß gab die Fragmentierung im Massenspektrum. Hier wird zwar in keinem Fall der Ausgangsverbindungen der Molekularpeak aufgezeichnet, jedoch ist aus verschiedenen anderen Massenzahlen auf die Ausgangssubstanz zu schließen. Aus dem Spektrum des Nitrosits in CCl_4 sind nach zwei Wochen sehr gut die Zersetzungsprodukte zu erkennen, da die Masse 141 (Nitroolefin) den gleichen Zerfall wie ein reines Nitroolefin zeigt.

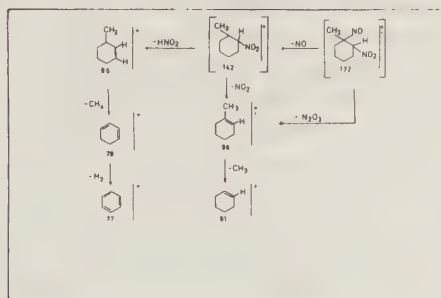


MS-SPEKTRUM DES 1-NITROSO-1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXANS



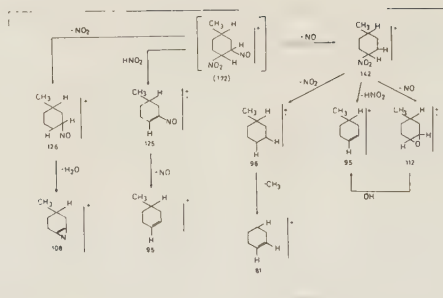
MS-SPEKTRUM DES 1-NITRO-2-NITROSO-4-METHYLCYCLOHEXANS

ZERFALLSSCHEMA 1:



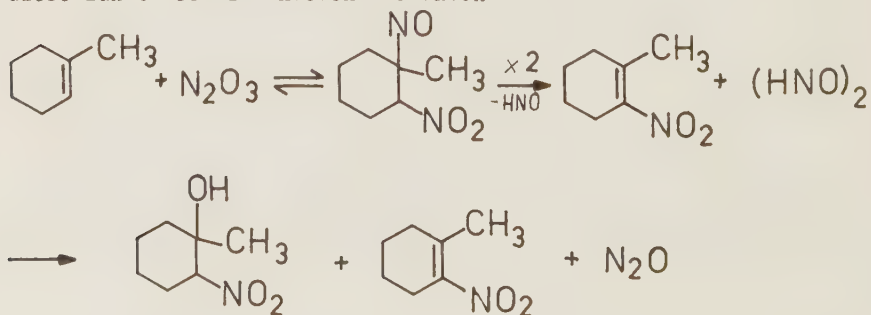
FRAGMENTIERUNGSSCHEMA DES 1-NITROSO-1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXANS

ZERFALLSSCHEMA 2:



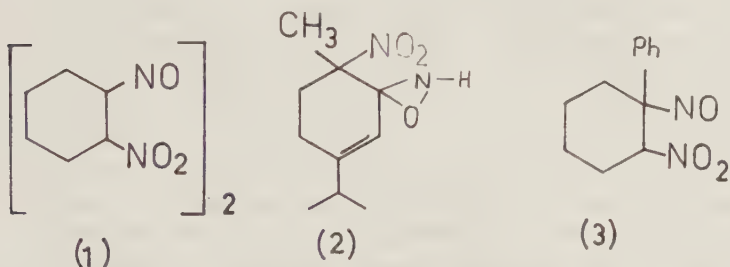
FRAGMENTIERUNGSSCHEMA DES 1-NITRO-2-NITROSO-4-METHYLCYCLOHEXANS

Man erkennt sehr gut, daß im Falle des blauen Monomeren weder die Massenzahlen 172 noch 141 oder 126 erscheinen, sondern sofort 96 und 95. Aber gerade der Unterschied von einer Masseneinheit deutet zusammen mit Massenpeak 30 auf ein höheres Molekulargewicht hin. Es ist ebenfalls ein Beweis für die schwache Bindung der Nitrogruppe am tertiären C-Atom. Auf einen Unterschied sei hingewiesen: In CCl_4 spaltet der Nitrosit $(\text{HNO})_2$ ab, im Massenspektrum dagegen $\text{N}_2\text{O}_3 (= \text{NO} + \text{NO}_2)$; dies wäre durch folgendes Formelschema erklärbar, in dem die linke Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, die rechte aber, durch Bildung von N_2O , einseitig. Sie besitzt zwar auch eine Rückreaktion, diese führt aber zu anderen Produkten.

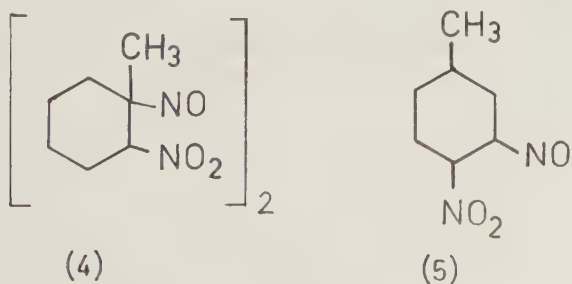


Im Massenspektrum des zweiten Nitrosits dagegen erscheinen die Molekülionen 142 ($-\text{NO}$), 126 ($-\text{NO}_2$) und 108 (Wasserabspaltung). Wichtig ist ebenfalls die Masse 81, die auf eine HCN -Abspaltung aus 108 hindeutet.

Über die Struktur von Nitrositen wurde in der Literatur schon einiges berichtet. So konnten G.F. Bloomfield und G.A. Jeffrey³⁰⁶⁾ die dimere Struktur des Nitrosits vom Cyclohexen durch Röntgenstrahluntersuchungen beweisen (1). H. Wieland und E. Blümlich²⁵⁵⁾ vermuteten für die entsprechende Verbindung des α -Terpinens eine monomere Struktur (2). Beschrieben wird ebenfalls der Nitrosit des 1-Phenylcyclohexens³⁰⁷⁾, der aus Methanol umkristallisierbar ist und bei 224°C schmilzt (3).

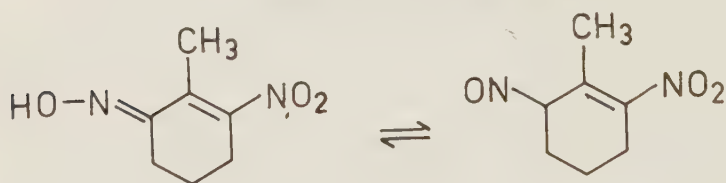


Wir können also zwei weitere Nitrosite beschreiben ((4) und (5)): Ihre Eigenschaften sind bedingt durch die Struktur sehr unterschiedlich. Während (4) durch Sublimation in sein blaues Monomeres überführt werden kann und sich nach zwei Tagen wieder in das farblose Dimere umgelagert hat, kann (5), welches monomer vorliegt, aus Methanol umkristallisiert werden. Das gelingt bei (4) nicht, da schon beim Erhitzen in Methanol das konjugierte Nitroolefin entsteht.



Im Gegensatz zu (4) zersetzt sich (5) beim Erhitzen und bildet unter Abspaltung von HNO die ungesättigte Nitroverbindung. (Sublimation von (4) ab 90°C . Schmelzpunkt (4) 111°C , Schmelzpunkt unter Zersetzung (5) 119°C)

Aus dem Reaktionsgemisch des 1-Methylcyclohexen(1) kann man unter schonenden alkalischen Bedingungen und anschließendem Ansäuern außerdem eine Substanz der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ isolieren, die folgende Struktur haben muß:



Das NMR-Spektrum zeigt durch ein Singulett bei 9,37 ppm die N-OH-Gruppe, durch einen Peak bei 2,04 nach der Integration eine Methylgruppe an einer Doppelbindung mit cis-ständiger Nitrogruppe. Durch UV-Untersuchung wurden ein λ_{max} bei $221\text{ m}\mu$ und ein weiteres λ_{max} bei $276\text{ m}\mu$ gefunden. Ersteres bedeutet die NO_2 -Gruppe an der Doppelbindung, die mit der NO-Gruppe konjugiert ist, das zweite λ_{max} zeigt den Anregungsbereich der NO-Gruppe.

Durch das oben beschriebene Verfahren wurde ebenfalls die 1,2-Dinitroverbindung dristallin dargestellt und identifiziert (siehe spätere Spektren).

Im Unterschied zum Nitrosit sind die beiden zuletzt erwähnten Substanzen durch Umkristallisation zu reinigen.

III. Gaschromatographischer Teil

1. Analyse von Tautomerengemischen und Katalysatorprobleme

Bislang wurden Gleichgewichtsreaktionen durch analytische Methoden wie NMR-, IR- und UV-Spektroskopie sowie durch Brechungsindizes verfolgt und ausgewertet. Diese Methoden reichen aber, um zu quantitativen Aussagen kommen zu können, im Bereich der Nitroolefinumlagerungen nicht aus, da weder Ablauf noch Kinetik einer Reaktion verfolgt werden können, sondern höchstens Endgleichgewichte. So versuchten G. Hesse und Mitarbeiter¹³⁴⁾²³⁴⁾²³⁵⁾²⁵¹⁾ mit großem Erfolg diese Methoden mit quantitativer und präparativer Gaschromatographie zu kombinieren. Mit der präparativen GC erhält man in genügenden Mengen Reinsubstanzen, die einer erneuten Gleichgewichtsreaktion unterworfen werden können und spektroskopisch identifiziert werden. Voraussetzung sind allerdings flüchtige Substanzen; aber es hat sich im Laufe dieser Arbeit herausgestellt, daß auch Festsubstanzen, in Lösung eingespritzt, durchaus einer gaschromatographischen Trennung zugänglich sind.

Ein weiteres Problem ist die geeignete Wahl des Katalysators. Er muß ebenfalls leichtflüchtig sein, soll mit Nitroolefingemischen eine homogene Phase bilden, soll Nebenreaktionen (wie Polymerisation) nicht fördern und eine schnelle Gleichgewichtseinstellung hervorrufen. Gleichzeitig muß er aber auch leicht vom Reaktionsgemisch abtrennbar sein, um zu jeder Zeit die Verfolgung des Reaktionsablaufes zu gewähren. Erfahrungsgemäß genügt Triäthylamin diesen Voraussetzungen am besten.

Das Problem der Entfernung des Katalysators wurde durch eine spezielle Belegung der Säulenfüllung gelöst. An diese und an das Säulenmaterial mußten sowieso genaue Anforderungen gestellt werden, da sich keine katalytischen Auswirkungen zeigen durften.

Wir verwandten deshalb zur qualitativen und quantitativen Analyse der Nitroolefine Glassäulen und als Säulenfüllung Kieselgur, welches mit Trikresylphosphat belegt wurde. Vorher wurde mit Phosphorsäure vorbelegt, um den Katalysator zu entfernen. Störend wirkt sich diese Behandlung nicht aus, da eingehende Versuche keine Wirkungen von Säuren auf die vorliegenden Tautomeriegleichgewichte zeigten.

Für die Herstellung der stationären Phase²⁵⁷⁾ verwandten wir käufliches Kieselgur. Nach dem Waschen wird es in einem 500 ml Rundkolben mit soviel destilliertem Wasser versetzt, daß dieses etwa 1 cm übersteht. Darauf gibt man 5 Gewichtsprozent Phosphorsäure und dampft am Rotationsverdampfer ein, um anschließend mehrere Stunden auf dem Wasserbad zu trocknen. Unter Luftausschluß tropft man zum mit Chloroform aufgeschwemmten Kieselgur eine Mischung aus Trikresylphosphat und Chloroform. Das Lösungsmittel wird wieder entfernt und die Substanz unter Luftausschluß nochmals zwei Stunden bei 80°C getrocknet. Zur endgültigen Verwendung wird die damit gefüllte Säule über Nacht bei 150°C im Trockenschrank mit nachgereinigtem Stickstoff gespült.

Die gaschromatographischen Untersuchungen der Nitrocyclohexene wurden am Gerät Aerograph der Firma Wilkens Instrument & Research Inc. mit Flammenionisationsdetektor vorgenommen.

Säule:	2 m Glasrohr mit 5% Phosphorsäure und 15% Trikresylphosphat auf Kieselgur (Merck, Teilchengröße 0,1 - 0,2 mm)
Temperatur:	154°C
Strömung:	40 ml pro Stunde

Trägergas:	Stickstoff
Einlaßdruck:	0,75 atm
Empfindlichkeit:	16
Probemengen:	0,05 - 0,1 μ l

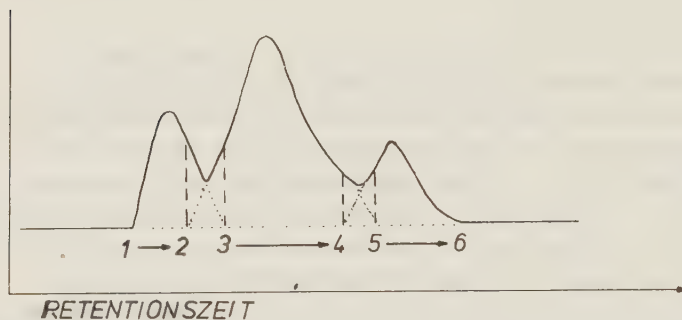
2. Quantitative Analyse

Bei der Anwendung der Gaschromatographie zu analytischen Zwecken hat sich herausgestellt, daß fast gleichgebaute Verbindungen mit gleichen Molekulargewichten und ähnlichen Siedepunkten die den Gewichtsanteilen entsprechenden Bandenflächen hervorrufen. Da ein Isomerengemisch von Nitromethylcyclohexen destillativ nicht zu trennen ist, daher auch keine prozentuale Aussage der einzelnen Anteile gemacht werden kann, griffen auch wir auf die quantitative Analyse mittels der Gaschromatogramme zurück. Die Auswertung kann auf zweierlei Arten geschehen: Entweder man schneidet die Fläche unter den Banden aus und wiegt sie, oder man berechnet die Fläche aus der Höhe h und der Breite in halber Höhe $b/2$ nach $F = h \cdot b/2$ mit der Methode von E. Cremer²⁵⁸⁻²⁶⁰). Die Säulen werden geeicht, indem man verschiedene Olefingemische einspritzt und dann die einzelnen Bandenflächen mit den eingewogenen Anteilen der einzelnen Olefine des Gemisches vergleicht.

3. Präparative Gaschromatographie

Diese Art der Chromatographie dient nicht der quantitativen Analyse, sondern der Reindarstellung einer Verbindung aus einem z. B. durch Destillation nicht trennbaren Gemisch. Da diese Tatsache sowohl bei der Darstellung als auch bei der Gleichgewichtseinstellung vorliegt, wird nach folgenden Verfahren gearbeitet: Man beschickt die Säule mit 100 bis 300 μ l (je nach Trennung) des Substanzgemisches. Davon wird ein kleiner Teil zur Aufzeichnung durch den Detektor geführt, der Hauptteil kann in Kühlfallen, die manuell oder automatisch geöffnet

werden, aufgefangen werden und zu spektroskopischen Untersuchungen verwandt werden. Um Reinsubstanzen zu erhalten wird, wie im Bild dargestellt, z. B. von 1 bis 2 in Kühlfalle I abgenommen, in Falle II von 3 bis 4 und in Falle III von 5 bis 6.



BEISPIEL FÜR PRÄPARATIVE GASCHROMATOGRAPHIE

Gearbeitet wurde am Gerät Hupe-Busch APG 402 mit Flammenionisationsdetektor.

Säule:	4 m langes Aluminiumrohr mit Kieselgur und 15% Trikresylphosphat, vorbelegt mit 5% Phosphorsäure
Säulentemperatur:	150°C
Trärgas:	Stickstoff
Einlaßdruck:	2,0 atm
Empfindlichkeit:	64
Einlaß:	225°C
Auslaß:	225°C
Probemenge:	100 - 300 µl

Mit einem Colora Tauchkühler TK 64 wurden die Kühlfallen in einem mit äthanolgefüllten Dewar auf -20°C gehalten.

IV. Struktur der Nitroolefine

1. Eigenschaften

Die Nitroolefine des Methylcyclohexens sind ölige Flüssigkeiten, die ab etwa -25°C zu einer glasigen Masse erstarren. Die konjugierten Isomeren haben eine schwache grünlich-gelbe Fluoreszenzfarbe, die dekonjugierten Vertreter sind völlig farblos. Es ist zwar möglich, daß die Färbung von winzigen Spuren von Verunreinigungen herrührt, dagegen spricht aber, daß die Verfärbung an diesem Punkt stehen bleibt, sobald die Substanzen eine gewisse Reinheit haben und unter Stickstoff aufgehoben werden. Selbst Sonnenlicht und Raumtemperatur fördern dann keine weitergehende Zersetzung. Man kann unter diesen Bedingungen auch keine Polymerisation feststellen, die ja das Arbeiten mit geradkettigen Nitroolefinen erschwert. Allerdings ist auch bei letzteren Verbindungen festgestellt worden, daß die Neigung zur Polymerisation mit steigender Kohlenstoffzahl abnimmt. Außerdem stellten wir fest, daß Feuchtigkeitsausschluß eine Voraussetzung für längere Aufbewahrung ist. Hier sei darauf hingewiesen, daß Nitroäthylen und Nitropropen bei geringsten Verunreinigungen bereits bei der Darstellung explosionsartig zerfallen.

Anders verhalten sich höher substituierte Nitrocyclohexene und besonders die dekonjugierten 2-Methylnitro-(2,2,1)-bicycloheptene. Sie sind völlig farblos, und letztere erstarren je nach Substitutionsgrad bereits bei 0°C oder lassen sich sogar sublimieren. Zersetzung in Lösung oder Substanz konnten wir keine feststellen. Ergänzend möchten wir darauf hinweisen, daß eine Ausgangsverbindung für Nitrocyclohexene, das 1-Methyl-2-nitrocyclohexanol, im Gegensatz zu allen bisher veröffentlichten Beschreibungen bei Raumtemperatur keine Flüssigkeit ist, sondern in feinen Nadeln kristallisiert, farblos ist und auch an der Luft haltbar.

Bislang wurde von Nitroolefinen berichtet, daß sie eine außerordentliche Reizwirkung auf Schleimhäute haben. Diese Eigenschaft kann man nicht mehr auf die Derivate des 6-Ringes erweitern; sie haben im Gegenteil einen angenehmen Geruch, im Falle der bicyclischen Heptene erinnert er an Campher.

Nimmt man die Retentionszeiten der Olefine im Gaschromatogramm als Maß für die Siedepunkte, was bei der benutzten Trennphase in der Regel Gültigkeit besitzt, so kann man feststellen, daß konjugierte Nitroolefine höher siedend als dekonjugierte. In beiden Verbindungsklassen erkannten wir außerdem, daß Nitromethylcyclohexene einen desto höheren Siedepunkt haben, je weiter Methyl- und Nitrogruppe auseinander stehen, was anscheinend auf Gestalt und daraus resultierender Polarität zurückzuführen ist.

Eine weitere Eigenschaft der Nitrogruppe ist gerade bei cyclischen Olefinen von großem Wert, da sie Aufschluß über die Struktur geben kann: die magnetische Anisotropie. Diese konnte, durch das Lösungsmittel Benzol enorm verstärkt, zur Aufklärung cis- und trans-isomerer Strukturen ausgenützt werden. Die Nitrogruppe bildet mit Benzol einen Komplex, der durch seine Anisotropie die Signale benachbarter Protonen, die in der Ringebeine liegen, zu höherem Feld verschiebt.

UV-Spektren

Auch bei den cyclischen Nitroolefinen ist nur ein Teil des Moleküls fähig, Photonen zu absorbieren. Das hat den Vorteil, daß man die genaue Struktur des chromophoren Zentrums - in konjugierten Nitroolefinen z. B. >C=C-NO_2 - durch Vergleich mehrerer Substanzen bestimmen kann. In der UV-Spektroskopie werden stark verdünnte Lösungen verwendet; der Anwendungsbe- reich wird von der spektralen Durchlässigkeit der Lösungsmittel bestimmt. Letztere sollen dipolmomentlos sein und die Eigen- schaften der zu messenden Substanz nicht beeinflussen.

Der aliphatische Kohlenwasserstoff n-Heptan erfüllt diese Voraussetzungen, und es können Messungen bis zum maximalen Extinktionskoeffizienten $\xi_{\max} = 5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ durchgeführt werden. Anhand des nach folgender Formel zu berechnenden $\xi_{\max}$

$$\xi = \frac{E}{c \cdot d}$$

ξ	Extinktionskoeffizient in $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
E	Extinktion
c	Konzentration in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$
d	Schichtdicke in cm

kann nun die eigentliche Aussage über ein Molekül gemacht werden, da $\xi_{\max}$ ein Maß für die in Form von Photonen aufgenommene Energie ist. So ist z. B. aus dem Koeffizienten und der Lage von $\lambda_{\max}$ eine eindeutige Unterscheidung von konjugierten und dekonjugierten Nitroolefinen zu machen, gleichzeitig geben beide Größen Aufschluß über Substitutionsgrad an der Doppelbindung und über cis- und trans-Isomere.

Zum Vergleich geeignete spektroskopische Daten findet man für das unsubstituierte Nitroäthylen bei H. Hopff und M. Capaul⁵⁶⁾, über Einflüsse von Substituenten bei G. Hesse und Mitarbeitern²³⁵⁾²⁶²⁾ sowie bei anderen Autoren²⁶³⁻²⁶⁷⁾.

Die Messungen der Nitroolefine wurden in n-Heptan an einem Leitz-Unicam-Gerät SP 800 aufgenommen. Die Abbildungen zeigen jeweils einen Vertreter der einzelnen Verbindungsklassen.

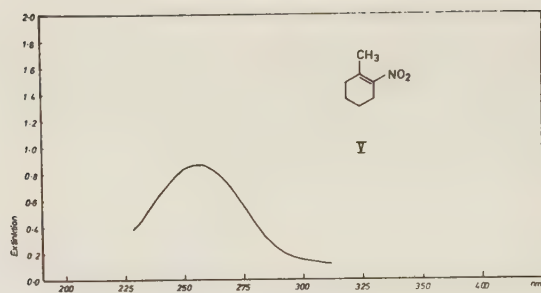


ABB. 1 UV-SPEKTRUM VON 1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXEN(1) V

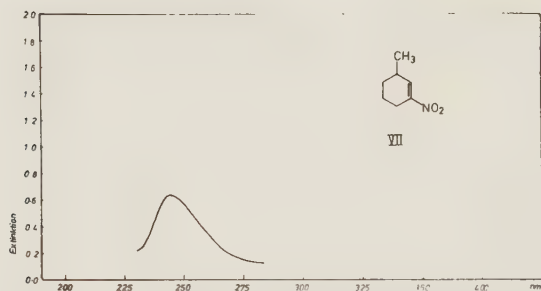


ABB. 2 UV-SPEKTRUM VON 1-NITRO-3-METHYLCYCLOHEXEN(1) VII

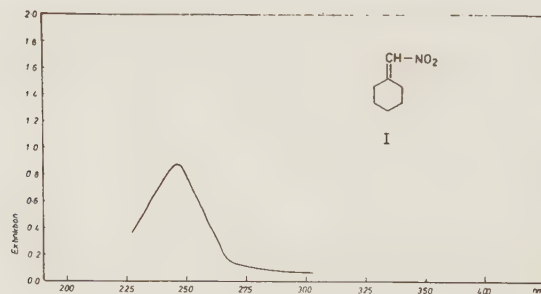


ABB. 3 UV-SPEKTRUM VON NITROMETHYLENCYCLOHEXAN I

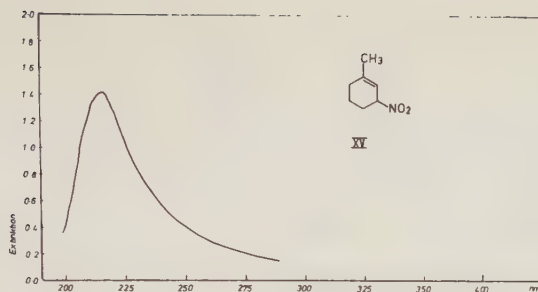


ABB. 4 UV-SPEKTRUM VON 1-METHYL-3-NITROCYCLOHEXEN(1) XV

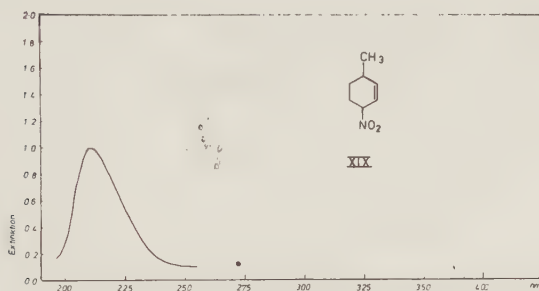


ABB. 5 UV-SPEKTRUM VON 3-NITRO-6-METHYLCYCLOHEXEN(1) XIX

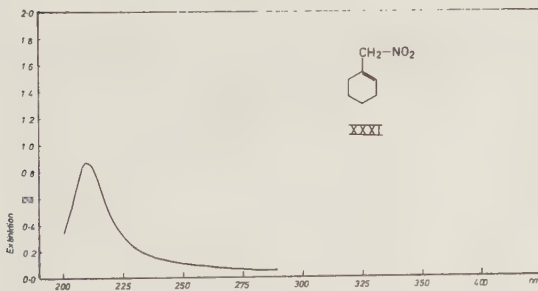


ABB. 6 UV-SPEKTRUM VON 1-NITROMETHYLCYCLOHEXEN XXXI

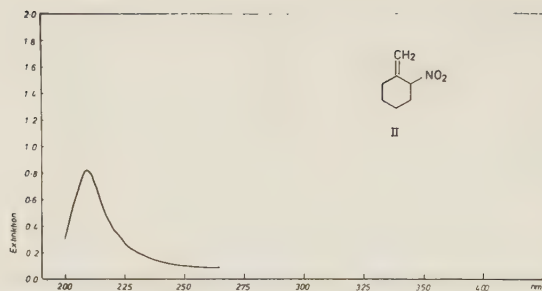


ABB. 7 UV-SPEKTRUM VON 1-NITRO-2-METHYLENCYCLOHEXAN II

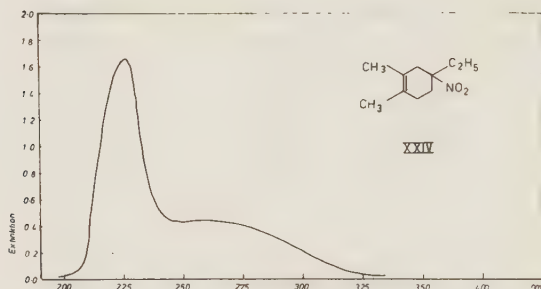


ABB. 8 UV-SPEKTRUM VON 1,2-DIMETHYL-4-NITRO-4-ÄTHYLCYCLOHEXEN(1)
XXIV

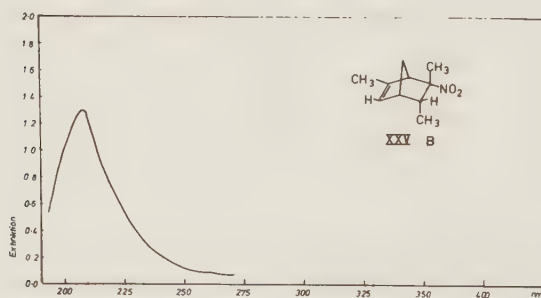


ABB. 9 UV-SPEKTRUM VON 2-METHYL-6-NITRO-5,6-DIMETHYL-
(2,2,1)BICYCLOHEPTEN(2) XXV B

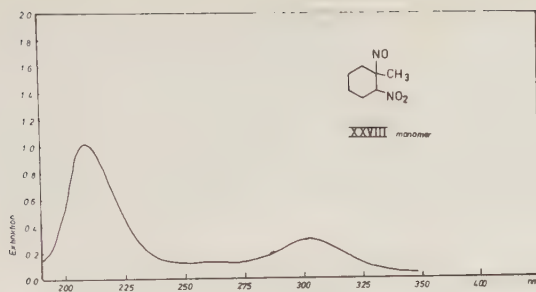


ABB. 10 UV-SPEKTRUM VON MONOMEREM 1-METHYL-1-NITROSO-2-NITROCYCLOHEXAN XXVIII

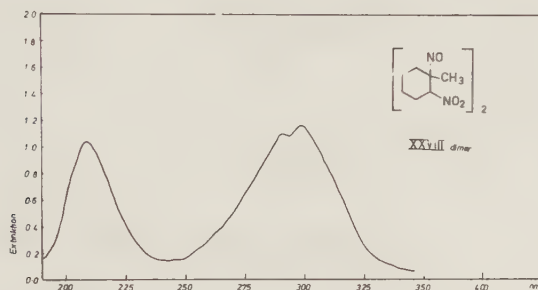


ABB. 11 UV-SPEKTRUM VON DIMEREM 1-METHYL-1-NITROSO-2-NITROCYCLOHEXAN

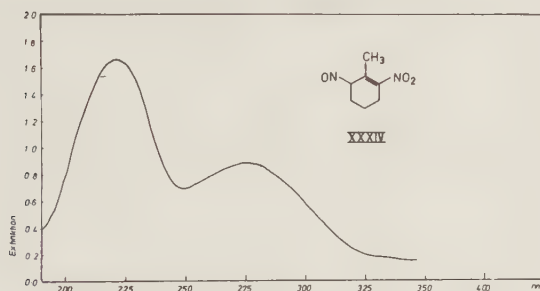
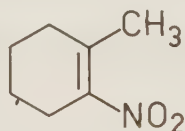


ABB. 12 UV-SPEKTRUM VON 1-NITRO-2-METHYL-3-NITROSOCYCLOHEXEN(1)
XXXIV

Im UV-Spektrum erkennt man recht gut die Einflüsse verschiedener Substituenten auf den Energiebetrag, der für einen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang notwendig ist, und die Aufnahmefähigkeit für Photonen eines Systems. So wird in konjugierten Nitroolefinen $\lambda_{\max}$ zu Wellenlängen zwischen 240 und 270 nm geschoben, abhängig davon, ob zusätzlich eine Methylgruppe an der Doppelbindung sitzt. Dekonjugierte Olefine haben die Hauptbande zwischen 209 und 225 nm.

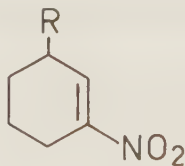
- a) Konjugierte Nitroolefine mit drei Alkylresten an der Doppelbindung



$\lambda_{\max}$ -Werte zwischen 257-263 nm

ϵ -Werte zwischen 5300 und 5600

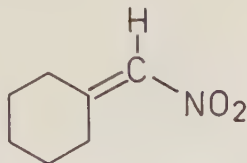
- b) Nitroolefine mit gem- und transständigen Alkylresten



$\lambda_{\max}$ -Werte zwischen 243-246,5 nm

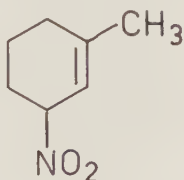
ϵ -Werte zwischen 5640 - 5925

c) Nitroolefine mit cis- und transständigen Alkylresten



$\lambda_{\max}$ -Werte zwischen 245-247 nm
 ϵ -Werte zwischen 9125 - 10150

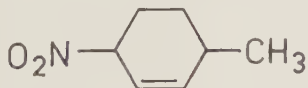
d) dekonjugierte Nitroolefine mit drei Alkylresten an der Doppelbindung



$\lambda_{\max}$ -Werte zwischen 208-218 nm
 ϵ -Werte zwischen 5600-6300

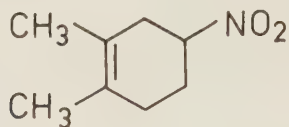
Eine Ausnahme bilden die Nitromethylengruppen, die ϵ -Werte zwischen 3600 und 4300 haben.

e) dekonjugierte Nitroolefine mit zwei Alkylresten an der Doppelbindung



$\lambda_{\max}$ -Werte zwischen 208-210 nm
 ϵ -Werte zwischen 3200-3800

f) dekonjugierte Nitroolefine mit 4 Alkylresten
an der Doppelbindung



$$\lambda_{\max} = 226 \text{ nm}$$

ϵ -Werte zwischen 8200 und 8400

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit zunehmender Substitution der Doppelbindung die $\epsilon_{\max}$ -Werte steigen, wobei exoständige Nitromethylengruppen eine Ausnahme darstellen.

TABELLE 3 UV-SPEKTREN DER NITROOLEFINE

Verbindung	$\lambda_{\max}$ in nm	ϵ
I	245	9125
II	208,5	3200
V	257	5600
VI	245	5875
VII	244,5	5925
VIII	244	5850
IX	244	5855
XXXI	209	3600
X	217,5	5600
XI	210	3800
XII	208	3200
XIII	209,5	3750
XIV	213	6100
XV	215	5800
XVI	209,5	3650

Verbindung	λ_{max} in nm	ξ
XVII	209,5	3720
XVIII	213	6050
XIX	210	3775
XX	226	8200
XXI	226,5	8270
XXII	226	8330
XXIII	226,5	8400
XXIV	226,5	8275
XXV a - d	208	6800
XXVIII	209 und	9300
XXXIV	300	4200
	221 und	9600
	275	4800
XXXVIII dimer	209 und	9250
	trans 290 und	4400
	cis 300	4650

3. IR-Spektren

Durch frühere Strukturanalysen von Nitroverbindungen wurde die asymmetrische Nitrovalenzschwingung dem Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} zugeordnet, die symmetrische dem Bereich zwischen 1300 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} . Genaue Untersuchungen von Nitroolefinen engen den Bereich derart ein, daß bei konjugierten Olefinen die asymmetrische Valenzschwingung zwischen 1505 cm^{-1} und 1535 cm^{-1} liegt, die symmetrische zwischen 1328 cm^{-1} bis 1358 cm^{-1} . Bei dekonjugierten Nitroolefinen werden folgende Bereiche angegeben: asymmetrische Valenzschwingung 1550 cm^{-1} bis 1560 cm^{-1} , symmetrische Valenzschwingung 1370 cm^{-1} bis 1390 cm^{-1} .

Abhängig ist die Lage der Bande von der Substitution an der Doppelbindung. Bemerkenswert ist ebenfalls, daß die Intensität der symmetrischen NO_2 -Valenzschwingung (im Gegensatz zu aliphatischen Nitroverbindungen) stark zunimmt und beinahe so stark wie die der asymmetrischen ist.

Weitere charakteristische Peaks treten für die C=C-H-Valenzschwingung, die C=C-Absorption und die C-H-wagging-Schwingungen auf. Zwar charakteristisch, jedoch schlecht zu identifizieren sind die niederfrequenten NO_2 -Deformationsschwingungen, die im gleichen Bereich ($680\text{--}740\text{ cm}^{-1}$) wie die γ -CH-Schwingungen liegen und von diesen überlagert werden. Das gleiche gilt für C-N-Valenzschwingungen im Bereich von 830 cm^{-1} bis 920 cm^{-1} (278). Trotzdem kann man aber die C-H-wagging-Schwingungen zur Identifikation einer Substanz verwenden.

Die C-H-Valenzschwingungen (3000 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1}) können zur Beschreibung eines Nitroolefins verwandt werden, ihre Intensität ist allerdings häufig sehr schwach, oftmals treten sie nur als Schultern auf und erlauben daher nur eine ungenaue Angabe der absorbierten Wellenlänge.

Im Gegensatz zu den aliphatischen 1-Nitroolefinen und in Übereinstimmung mit aliphatischen 2-Nitroolefinen weisen die C=C-Absorptionsbanden der cyclischen Verbindungen nur äußerst geringe Intensität auf. Interessanterweise treten diese Banden häufig in Doubletts oder Tripletts auf, was auf intramolekulare Wechselwirkung mit der Doppelbindung hinweist. Abgesehen von der Aufspaltung scheint aber die Nitrogruppe keinen wesentlichen Einfluß auf die C=C-Absorption und die C-H-Valenzschwingung zu haben.

Ob diese Angaben auch für cyclische Nitroolefine Gültigkeit haben, soll anhand der Tabelle 4, den IR-Spektren und den anschließenden Erläuterungen gezeigt werden.

TABELLE 4 IR-DATEN.

sh bedeutet Abkürzung
für Schulter

Verb.	$\nu(\text{NO}_2) \text{ cm}^{-1}$		$\text{H-C=C - Bindung cm}^{-1}$		
	asymm.	symm.	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\delta(\text{CH})$
I	1522	1343 u. 1354	3105	1638	828
II	1552	1375	3095	1658	920
V	1518	1335 u. 1352	-	1660	-
VI	1520	1335 u. 1345	3090	1671	822
VII	1529	1351 u. 1355	3140	1679	832 u. 859
VIII	1527	1350 u. 1357	3090	1679	832 u. 861
IX	1520	1350 u. 1361	3080	1675 t	840 u. 850
XXXI	1561	1375	3060	1675	-
X	1552	1381	3020 sh	1675	856 u. 866
XI	1565	1370	3070	1650	823
XII	1570	1370	3082	-	821 u. 845
XIII	1562	1365	3085	1655	825
XIV	1557	1365	3050 sh	1673	875
XV	1560	1365	3060 sh	1675 u. 1670	880

Verb.	$\nu(\text{NO}_2) \text{ cm}^{-1}$		$\text{H}-\text{C}=\text{C} - \text{Bindung cm}^{-1}$		
	asymm.	symm.	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{CH})$
XVI	1568	1370	3072	1650	830
XVII	1555	1365	3080 sh	1651 u. 1661	821 u. 841
XVIII	1568	1360	3050 sh	1670 u. 1673	875
XIX	1555	1368	3085	1655 u. 1665	827
XX	1550	1375	-	-	-
XXI	1528	1370 u. 1338	-	-	-
XXII	1545	1375	-	-	-
XXIII	1530	1390 u. 1358	-	-	-
XXIV	1530	1370 u. 1330	-	-	-
XXV a	1542	1375 u. 1340	3050 sh	1630	880
XXV b	1530	1392 u. 1355	3060	1630	878
XXV c	1530	1370	3065	1630	880
XXVI	1550	1390 u. 1360	$\nu \text{ OH} = 3500 \text{ cm}^{-1} \text{ u.}$ 3600 cm^{-1}		
XXVIII	1555	1378	$\nu \text{ NO}$	1570	1340
XXXII	1565	1387			
XXXIII	1550	1362 u. 1381			
XXXIV	1515	1320	$\nu \text{ OH}$ 3300- 3400		
XXXV	1505	1340 u. 1320	3175	1610	790

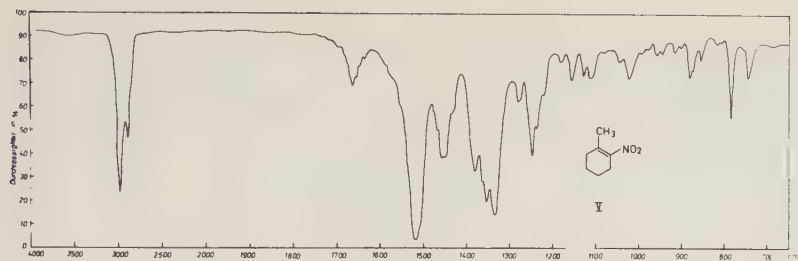


ABB. 13 IR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXEN(1) V

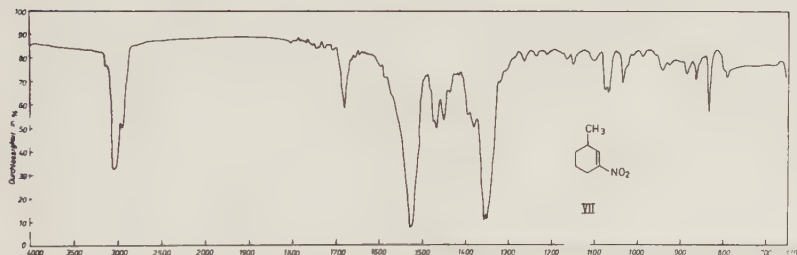


ABB. 14 IR-SPEKTRUM VON 1-NITRO-3-METHYLCYCLOHEXEN(1) VII

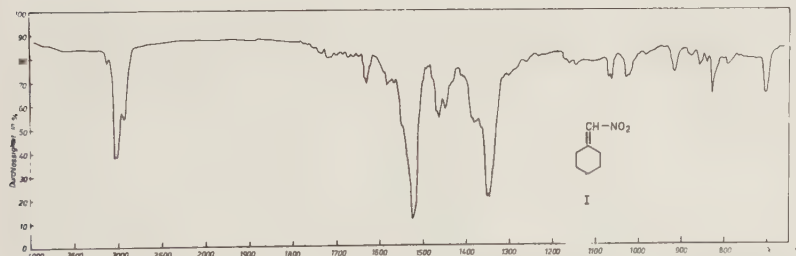


ABB. 15 IR-SPEKTRUM VON NITROMETHYLENCYCLOHEXAN I

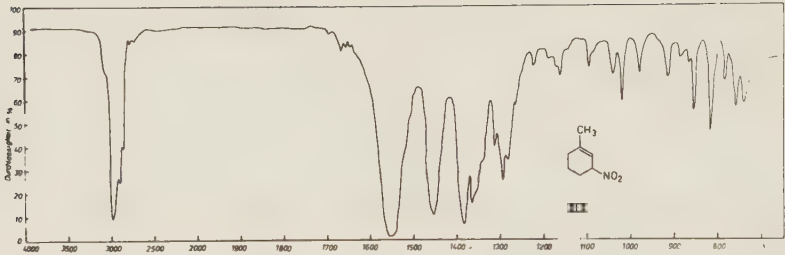


ABB. 16 IR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-3-NITROCYCLOHEXEN(1) XV

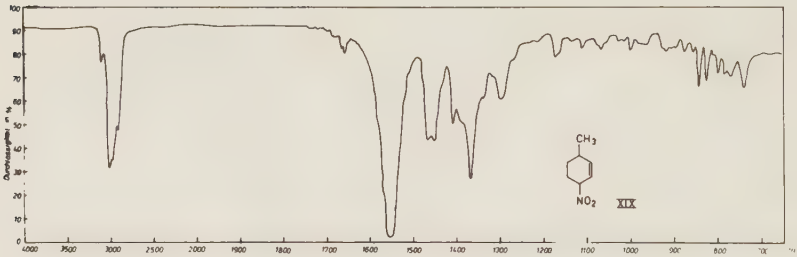


ABB. 17 IR-SPEKTRUM VON 3-NITRO-6-METHYLCYCLOHEXEN(1) XIX

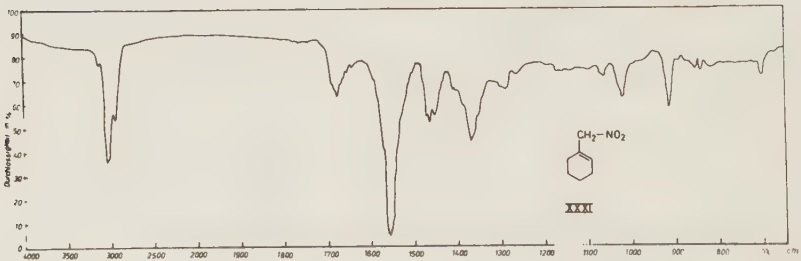


ABB. 18 IR-SPEKTRUM VON 1-NITROMETHYLCYCLOHEXEN XXXI

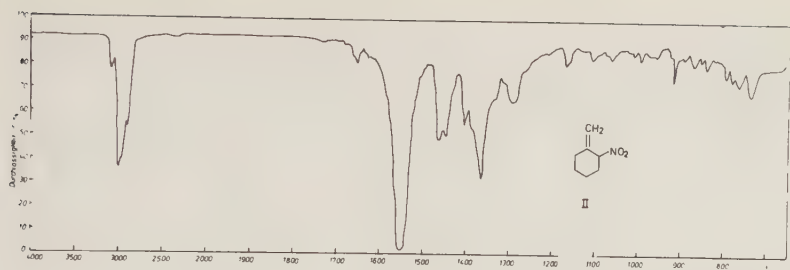
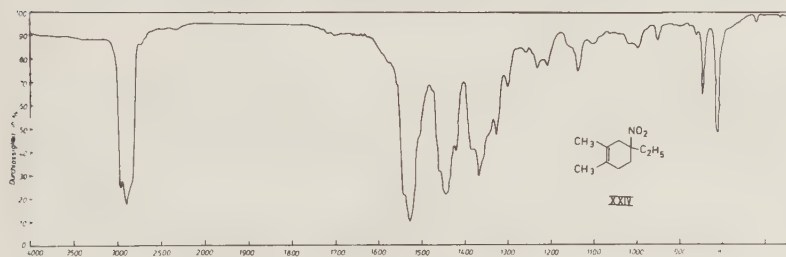
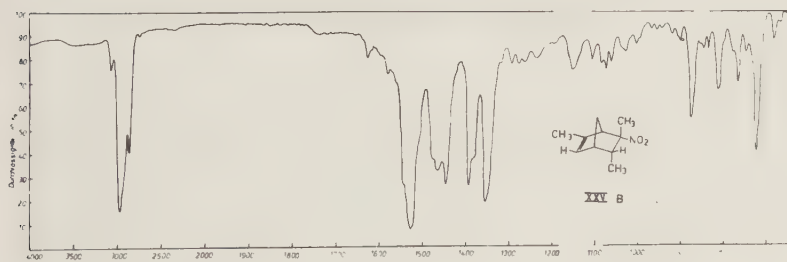


ABB. 19 IR-SPEKTRUM VON 1-NITRO-2-METHYLENCYCLOHEXAN II


 ABB. 20 IR-SPEKTRUM VON 1,2-DIMETHYL-4-NITRO-4-ÄTHYLCYCLOHEXEN(1)
 XXIV

 ABB. 21 IR-SPEKTRUM VON 2-METHYL-6-NITRO-5,6-DIMETHYL-
 (2,2,1)BICYCLOHEPTEN(2) XXV B

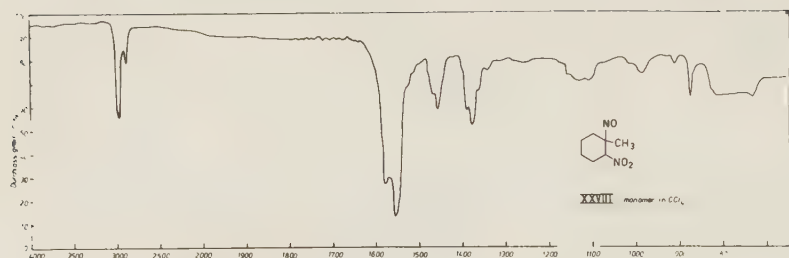


ABB. 22 IR-SPEKTRUM VON MONOMEREM 1-METHYL-1-NITroso-
2-NITROCYCLOHEXAN XXVIII

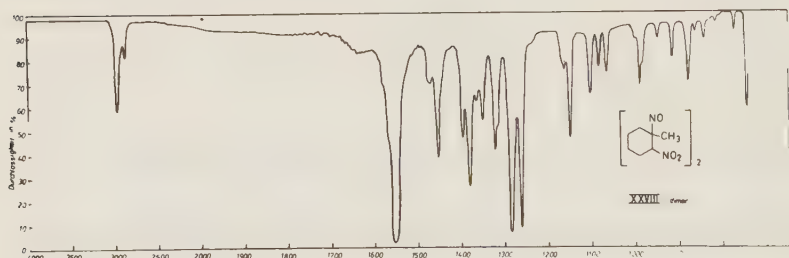


ABB. 23 IR-SPEKTRUM VON DIMEREM 1-METHYL-1-NITroso-
2-NITROCYCLOHEXAN

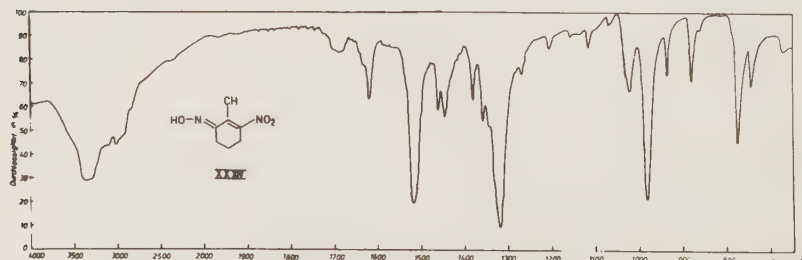


ABB. 24 IR-SPEKTRUM VON 1-NITRO-2-METHYL-3-NITROSOCYCLOHEXEN(1)
XXXIV

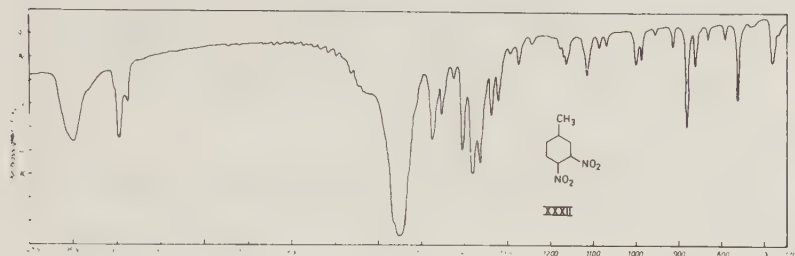


ABB. 25 IR-SPEKTRUM VON 1,2-DINITRO-4-METHYLCYCLOHEXAN

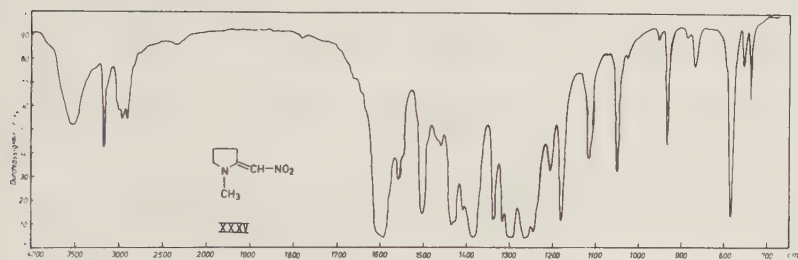


ABB. 26 IR-SPEKTRUM VON N-METHYL- α -NITROMETHYLENPIRROLIDIN

Auffallend ist, daß im Bereich der symmetrischen NO_2 -Valenzschwingungen meistens vier Banden auftreten, davon die höchste meistens als Schulter, die niedrigste mit sehr geringer Intensität. Die beiden anderen Banden wurden ihrer Intensität wegen als Charakteristika angegeben.

In Übereinstimmung mit den geradkettigen Nitroolefinen (und deren verzweigten Isomeren) stellten wir im Bereich 800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} mehrere Banden wechselnder Intensität fest. Diese Eigenart wurde schon mehrfach beschrieben²⁷⁹⁻²⁸¹⁾ und scheint nicht immer als Beweis für eine Struktur aussagekräftig genug zu sein.

Wie bei anderen Nitroolefinen erscheint auch im Bereich der C=C-Doppelbindung cyclischer Olefine die entsprechende Bande oft als Multiplett.

a) konjugierte Nitroolefine mit drei Alkylresten an der Doppelbindung

Sowohl die asymmetrische als auch die symmetrische Valenzschwingung der Nitrogruppe sind sehr stark zu kleineren Wellenzahlen verschoben. So erscheinen ν_{asym} bei 1518 cm^{-1} und ν_{sym} bei 1335 cm^{-1} . Dagegen erscheint die Bande der C=C-Doppelbindung ganz normal bei 1660 cm^{-1} .

b) konjugierte Nitroolefine mit gem- und trans-Alkylresten an der Doppelbindung

Die fehlende Alkylsubstitution an der C=C-Bindung macht sich etwas bemerkbar und verschiebt ν_{asym} zu $1520\text{--}1529\text{ cm}^{-1}$ und ν_{sym} zu $1335\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ und $1345\text{--}1361\text{ cm}^{-1}$. Ebenso wird die C=C-Schwingungsbande zu kürzeren Wellenlängen verschoben nach $\nu_{\text{C=C}}$ von 1671 cm^{-1} bis 1679 cm^{-1} . C-H-wagging-Schwingungen erscheinen $\delta_{\text{C-H}}$ von 822 cm^{-1} bis 861 cm^{-1} .

c) konjugierte Nitroolefine mit cis- und trans-Alkylresten an der Doppelbindung

Alle Werte fallen in die unter b) gegebenen Grenzen, nur die exoständige Doppelbindung erscheint bei $\nu_{\text{C=C}} = 1638\text{ cm}^{-1}$

d) dekonjugierte Nitroolefine mit drei Alkylresten
an der Doppelbindung

In dekonjugierten Verbindungen verschieben sich ν_{asym} zu $1552\text{--}1568\text{ cm}^{-1}$, ν_{sym} zu $1360\text{--}1381\text{ cm}^{-1}$. Die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung erscheint wieder ganz normal zwischen 1670 cm^{-1} und 1675 cm^{-1} , wobei aber mehrere Peaks festzustellen sind. Die olefinischen Protonen werden als Schultern zwischen 3020 cm^{-1} und 3060 cm^{-1} abgebildet, ihre C-H-wagging-Schwingungen von $856\text{--}880\text{ cm}^{-1}$. Abweichungen erkennt man bei den (2,2,1)-Bicycloheptenen durch Verschiebungen zu höheren Wellenlängen: ν_{asym} $1530\text{--}1542\text{ cm}^{-1}$, ν_{sym} $1370\text{--}1392\text{ cm}^{-1}$ und bemerkenswert $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1630 cm^{-1} . Auch $\delta_{\text{C-H}}$ wird verschoben zu $873\text{--}880\text{ cm}^{-1}$.

e) dekonjugierte Nitroolefine mit zwei Alkylresten an der Doppelbindung

$\nu_{\text{NO}_2\text{asym}}$ $1555\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{NO}_2\text{sym}}$ $1365\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$
 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ $1650\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C-H}}$ $3070\text{--}3085\text{ cm}^{-1}$
 $\delta_{\text{C-H}}$ $821\text{--}830\text{ cm}^{-1}$

Eine Ausnahme bildet $\delta_{\text{C-H}}$ für die exoständige Doppelbindung, die Absorption erfolgt bei 920 cm^{-1} .

f) dekonjugierte Nitroolefine mit vier Alkylresten
an der Doppelbindung

Die Absorption der asymmetrischen NO_2 -Schwingung liegt um wenige cm^{-1} höher als in a), jene der symmetrischen Schwingung sogar um 40 cm^{-1} .

$\nu_{\text{NO}_2\text{asym}}$ $1528\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{NO}_2\text{sym}}$ $1370\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Einfluß der Nitrogruppe auf die Lage der C=C- und C-H-Schwingungsbande sehr gering ist. Dagegen hängt die Lage der NO₂-Schwingungen stark vom konjugierten oder dekonjugierten Zustand ab.

4. NMR-Spektren

In den letzten Jahren wurden häufiger Daten über NMR-spektroskopische Arbeiten veröffentlicht⁸⁵⁾²⁸²⁻²⁸⁴⁾. G. Hesse und Mitarbeiter²³²⁻²³⁵⁾ und ein französischer Arbeitskreis²⁷⁷⁾ traten mit sehr genauen Untersuchungen hervor. Wir verwendeten für die Aufnahme der NMR-Spektren der Nitroolefine ein Jeol-Gerät 60 MHz, für Aufnahmen mit Spinentkopplung ein Jeol-Gerät 100 MHz. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan genommen, als Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff. Zur Verstärkung der magnetischen Anisotropie wurde in Deuterobenzol als Lösungsmittel gemessen. Die Substanzmengen pro 0,4 ml CCl₄ schwankten zwischen 50 und 100 mg, für quantitative Messungen wurde die Substanz mit einer Analysenwaage für Elementaranalysen eingewogen und schwankte um 150 mg. Die Werte für die chemische Verschiebung werden in der δ -Skala (TMS = 0 ppm) angegeben.

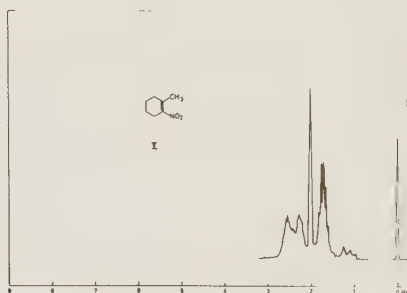


ABB. 27 NMR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXEN(1) V

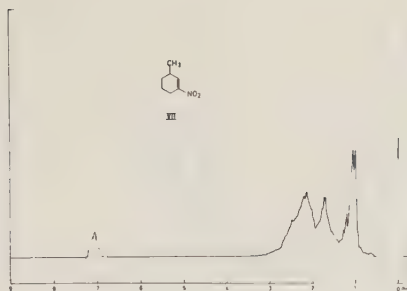


ABB. 28 NMR-SPEKTRUM VON 1-NITRO-3-METHYLCYCLOHEXEN(1) VII

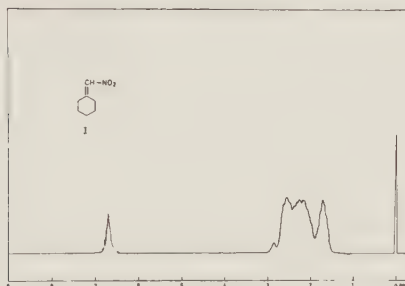


ABB. 29 NMR-SPEKTRUM VON NITROMETHYLENCYCLOHEXAN I

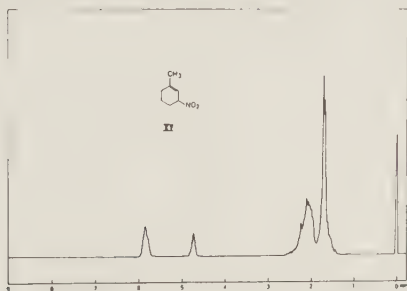


ABB. 30 NMR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-3-NITROCYCLOHEXEN(1) XV

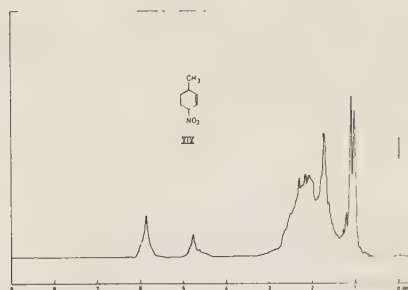


ABB. 31 NMR-SPEKTRUM VON 3-NITRO-6-METHYLCYCLOHEXEN(1) XIX

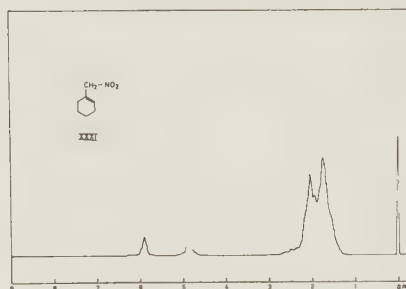


ABB. 32 NMR-SPEKTRUM VON 1-NITROMETHYLCYCLOHEXEN XXI

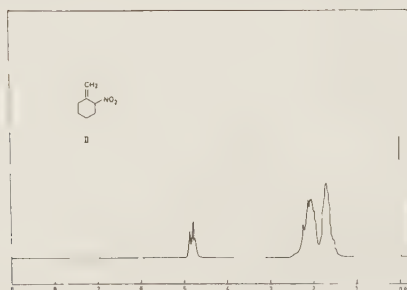


ABB. 33 NMR-SPEKTRUM VON 1-NITRO-2-METHYLENCYCLOHEXAN II

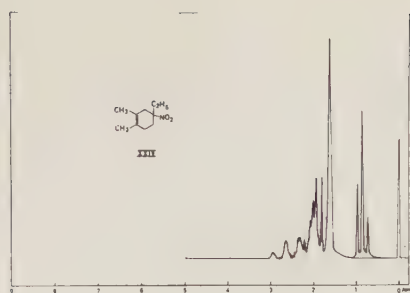


ABB. 34 NMR-SPEKTRUM VON 1,2-DIMETHYL-4-NITRO-4-ÄTHYLCYCLOHEXEN(1)
XXIV

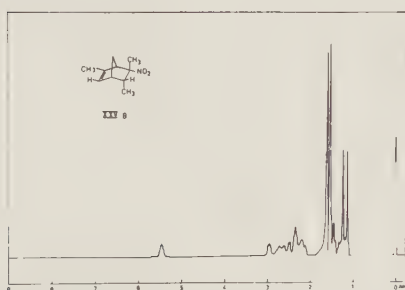


ABB. 35 NMR-SPEKTRUM VON 2-METHYL-6-NITRO-5,6-DIMETHYL-
(2,2,1)BICYCLOHEPTEN(2) XXV B

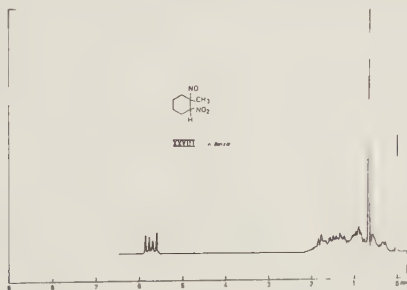


ABB. 36 NMR-SPEKTRUM VON MONOMEREM 1-METHYL-1-NITROSO-2-NITRO-
CYCLOHEXAN XXVIII

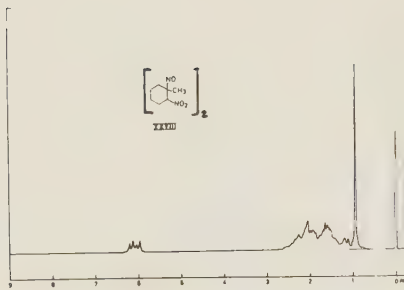


ABB. 37 NMR-SPEKTRUM VON DIMEREM 1-METHYL-1-NITROSO-2-NITRO-CYCLOHEXAN

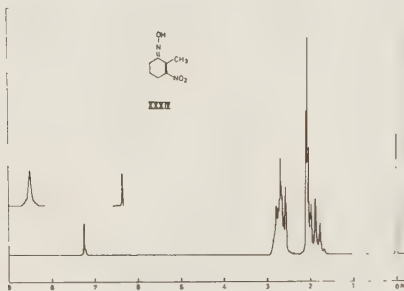


ABB. 38 NMR-SPEKTRUM VON 1-NITRO-2-METHYL-3-NITROSOCYCLOHEXEN(1)
' XXXIV

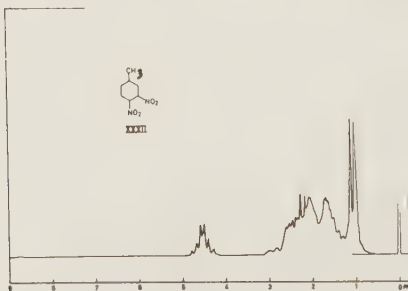


ABB. 39 NMR-SPEKTRUM VON 1,2-DINITRO-4-METHYLCYCLOHEXAN

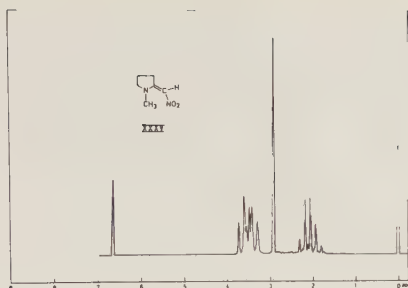


ABB. 40 NMR-SPEKTRUM VON N-METHYL- α -NITROMETHYLENPIRROLIDIN

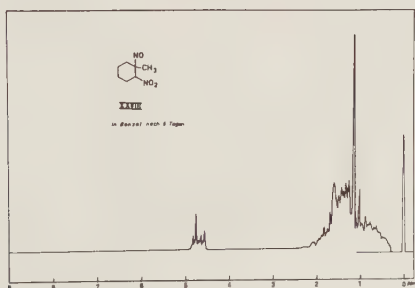


ABB. 41 NMR-SPEKTRUM VON MONOMEREM 1-METHYL-1-NITROSO-2-NITRO-
CYCLOHEXAN IN BENZOL XXVIII

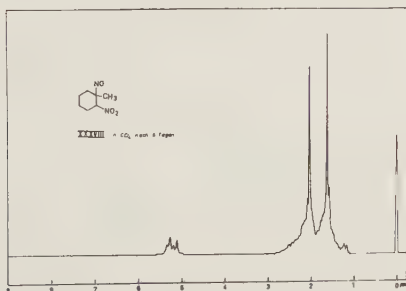


ABB. 42 NMR-SPEKTRUM VON DIMEREM 1-METHYL-1-NITROSO-2-NITRO-
CYCLOHEXAN IN CCl_4 NACH 6 TAGEN XXVIII

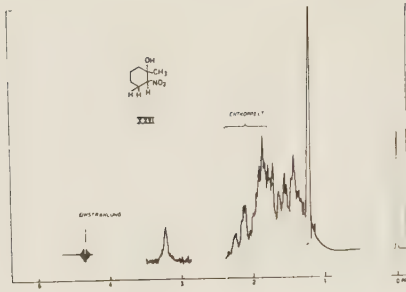


ABB. 43 NMR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXANOL(1) XXVI
BEI SPINENTKOPPLUNG IM BEREICH 1-2 PPM

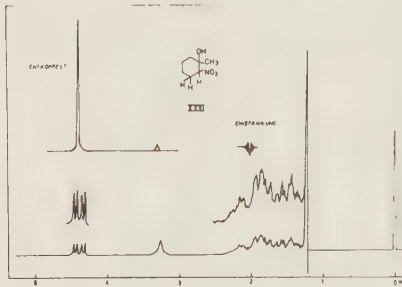


ABB. 44 NMR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXANOL(1) XXVI
BEI SPINENTKOPPLUNG IM BEREICH 4-5 PPM

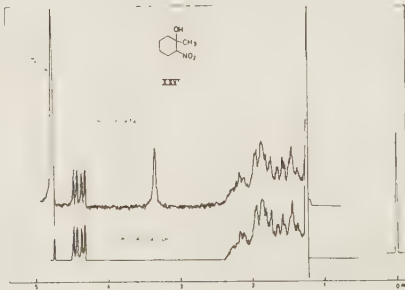


ABB. 45 NMR-SPEKTRUM VON 1-METHYL-2-NITROCYCLOHEXANOL(1) XXVI
NACH H-D-AUSTAUSCH UND RÜCKTAUSCH

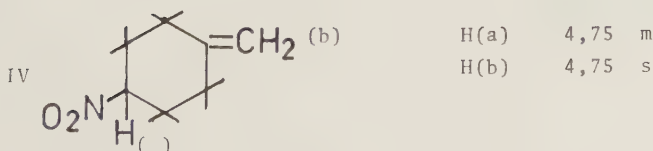
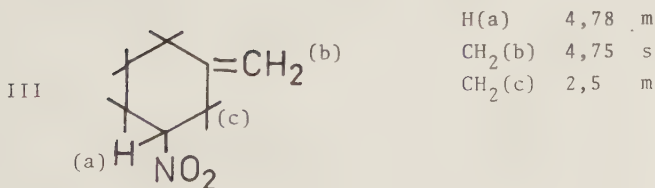
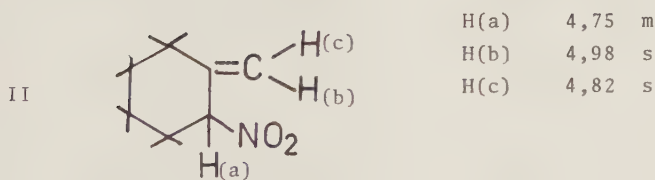
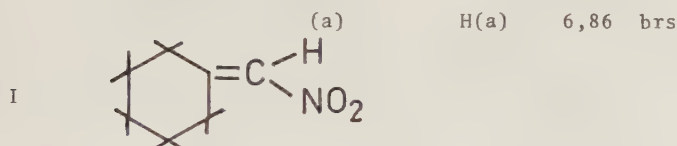
TABELLE 5 NMR-DATEN. TMS = Oppm

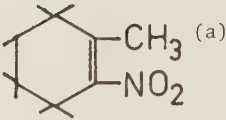
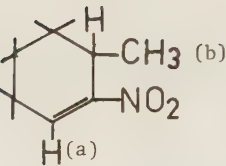
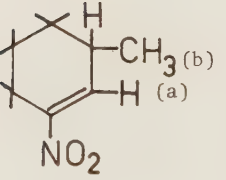
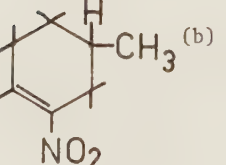
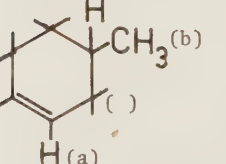
Als Abkürzungen werden verwendet:

m Multipllett, s Singulett, brs breites Singulett,
d Dublett, t Triplet, st Sextett, q Quartett
und h Heptett

Die nicht bezeichneten Ringprotonen erscheinen
als Multiplletts zwischen 1,3 und 2,9 ppm.

VERB., FORMEL PROTONEN (PPM)

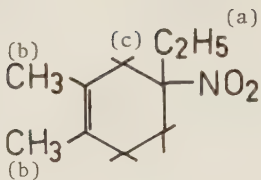
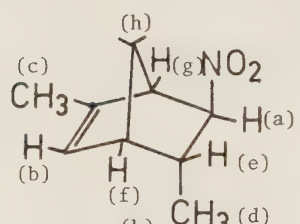
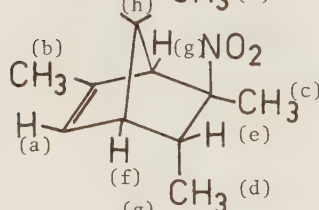
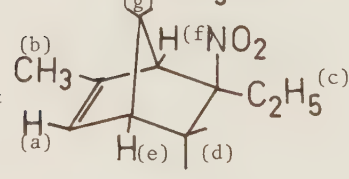
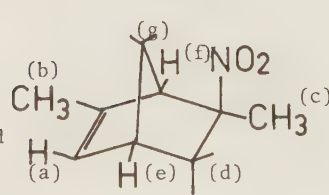


VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
V		H(a)	1,97 s
VI		H(a) H(b)	7,13 brs 0,90 d
VII		H(a) H(b)	7,06 brs 1,04 d
VIII		H(a) H(b)	7,17 brs 1,09 d
IX		H(a) H(b)	7,10 brs 1,09 d

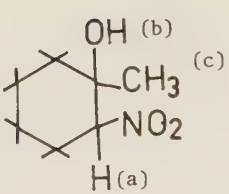
VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
XXXI		H(a) CH ₂ (b)	5,83 brs 4,68 s
X		H(a) H(b) H(c)	5,75 m 4,72 m 1,69 brs
XI		H(a) H(b) H(c)	4,82 m 1,08 d 5,88 m
XII		H(a) H(b) H(c)	4,85 m 1,08 d 5,90 m
XIII		H(a) H(b) H(c)	4,72 m 1,07 d 5,85 m

VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
XIV		H(a) H(b) H(c)	4,75 m 1,69 brs 5,75 m
XV		H(a) H(b) H(c)	4,68 m 1,69 d 5,83 brs
XVI		H(a) H(b) H(c)	4,75 m 1,09 d 5,88 m
XVII		H(a) H(b) H(c)	4,68 m 1,09 d 5,88 m
XVIII		H(a) H(b) H(c)	4,75 m 1,72 d 5,75 m

VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
XIX		H(a) 4,78 m H(b) 1,03 d H(c) 5,83 m	
XX		H(a) 4,75 m H(b) 1,6 s	
XXI		H(a) 1,78 s H(b) 1,6 s	
XXII		H(a) 4,35-4,6 st H(b) 0,98 d H(c) 1,6 s	
XXIII		H(a) 2,4 q H(b) 0,83 brs H(c) 1,78 s H(d) 1,6 s	

VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
XXIV		H(a) 0,87 + 1,86 q H(b) 1,6 s CH ₂ (c) 2,62 brs	
XXVa		H(a) 4,5 m H(b) 5,47 brs H(c) 1,76 s H(d) 1,08 brs H(e) 2,4 m H(f) 2,98 m H(g) 2,7 brd CH ₂ (h) 1,57 m	
XXVb		H(a) 5,5 brs H(b) 1,76 s H(c) 1,78 s H(d) 1,08 brs H(e) 2,4 m H(f) 2,98 m H(g) 2,6 m CH ₂ (h) 1,56 m	
XXVc		H(a) 5,43 brs H(b) 1,75 s H(c) 0,87 t + 1,75 q CH ₂ (d) 2,1 m H(e) 3,06 st H(f) 2,6 brs CH ₂ (g) 1,57 m	
XXVd		H(a) 5,47 brs H(b) 1,76 s H(c) 1,78 s CH ₂ (d) 2,2 st H(e) 3,04 m H(f) 2,6 brs CH ₂ (g) 1,57 m	

VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
XXVIII		H(a) 5,6-6,2 H(b) 0,93	q s
XXXIV		H(a) 9,37 H(b) 2,04	s s
XXXII		H(a) 4,57 H(b) 1,03	h d
XXXIII		H(a) 5,25 H(b) 1,67	q s
XXXV		H(a) 5,6 H(b) 2,87 CH2(c) 1,77-2,33 CH2(d) 3,17-3,77	t s q zwei t

VERB.	FORMEL	PROTONEN	(PPM)
XXVI		H(a) 4,38 H(b) 3,4 H(c) 1,2	q s s

a) Strukturaufklärung durch Spinentkopplung und H-D-Austausch

Am Beispiel des 1-Methyl-2-nitrocyclohexanol(1) soll gezeigt werden, welchen analytischen Wert die Spinentkopplung haben kann. Im normalen NMR-Spektrum erkennt man ein Quartett, dessen einzelne Peaks etwa gleiche Intensität besitzen. Die Lage und Integration zeigen an, daß ein Proton an einem C-Atom sitzt, an dem ebenfalls eine Nitrogruppe gebunden ist. Da eine Aufspaltung vorliegt, muß das Proton mit einem oder zwei verschiedenen α -ständigen Protonen koppeln. Die gleiche Intensität deutet auf die zweite Möglichkeit hin, d. h. es müßte ein ABX-System vorliegen. Interessant ist die Frage, ob diese Protonen noch von der Nitrogruppe beeinflußt werden. Zum Beweis des ABX-Systems wird jene Energie eingestrahlt, die im Bereich zwischen 2 und 3 ppm die Elektronenspins entkoppelt. Da in dem Bereich des Quartetts nun nur noch ein Singulett erscheint, kann geschlossen werden, daß zwei verschiedene α -Protonen an der Kopplung beteiligt sind. Diese könnten in α - und α' -Stellung oder beide in α -Stellung sitzen. Nachdem aber die CH_3 -Gruppe als Singulett erscheint, muß die Struktur $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CHNO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{smallmatrix}$ sein, mit R_1 und $\text{R}_2 \neq \text{H}$. Um die Lage der beiden koppelnden H-Atome zu erkennen, wird bei jenen ppm-Wert eingestrahlt, bei dem das Singulett erscheint. Nach Vergleich beider spin-entkoppelten Spektren

erkennt man durch die Veränderungen den Bereich, in dem das Multiplett der beiden α -H-Atome (1,8-2,2 ppm) zu finden ist. Durch Variation der Einstrahlung kann man so sehr genau die Stellung der Nitrogruppe zur Doppelbindung und zur CH_3 -Gruppe feststellen.

Durch den HD-Austausch und anschließenden Rücktausch kann man auf saure Protonen schließen, und ob diese nur als Verunreinigung oder an die zu vermessende Substanz gebunden sind.

b) Einfluß der Nitrogruppe auf die Ringprotonen konjugierter Nitrocyclohexene

Im Gegensatz zu z. B. cyanosubstituierten Olefinen, in denen Anisotropieeffekt und induktiver Effekt gegensätzlich sind, verursacht die Nitrogruppe durch Zusammenwirken beider Effekte eine starke Verschiebung der Signale benachbarter Protonen nach tieferem Feld. Die gefundenen δ -Werte liegen normalerweise zwischen 4,3 und 4,9 ppm, bei 1,2-Dinitroverbindungen sogar über 5,2 ppm, also wesentlich höher als in Paraffinen, wo $\delta_{\text{CH}_3} = 0,9 - 1,0$ ppm und $\delta_{\text{CH}_2} = 1,3 - 1,5$ ppm betragen. Die Wirkung der Nitrogruppe setzt sich über das β -C-Atom ($\delta = 1,5 - 2,0$ ppm) bis zum γ -C-Atom fort (1,5 - 1,8 ppm).

Das vorliegende Material läßt für konjugierte Nitrosysteme Schlüsse auf die Lage der cis-ständigen Methylprotonen ebenso zu wie auf die Lage trans-ständiger Methylenprotonen. Es stellt sich aber heraus, daß der Einfluß der Nitrogruppe auf die β -trans-ständigen Methylenprotonen ungleich geringer ist als auf β -cis-ständige Methylprotonen. So liegt in cyclischen Nitroolefinen das Signal der cis-Methylgruppe bei 1,97 ppm und unterscheidet sich zur CH_3 -Gruppe am Alken durch $\Delta\delta_{\text{cis-CH}_3} = 0,29$ ppm. Die Signale der Methylenprotonen liegen bei gem-ständigen CH_2 -Gruppen zwischen 2,3 und 2,7 ppm, bei cis-ständigen Methylengruppen 2,74 ppm und bei trans-ständigen zwischen 2,1 und 2,7 ppm. Daraus ergeben sich folgende Unter-

schiede zu alkyl-substituierten Alkenen:

$$\begin{aligned}\Delta\delta_{\text{gem-CH}_2} &= 0,12 - 0,62 \text{ ppm} \\ \Delta\delta_{\text{cis-CH}_2} &= 0,42 \text{ ppm} \\ \Delta\delta_{\text{trans-CH}_2} &= 0,4 - 1,0 \text{ ppm}\end{aligned}$$

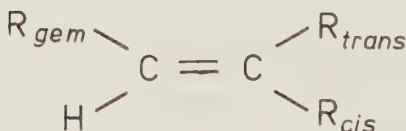
Ebenfalls lassen sich die Verschiebungen für Methinprotonen errechnen, die im konjugierten System gem-ständig bei 2,2 - 2,4 ppm und trans-ständig bei 2,44 ppm liegen:

$$\begin{aligned}\Delta\delta_{\text{gem-CH}} &= 0,57 - 0,77 \text{ ppm} \\ \Delta\delta_{\text{trans-CH}} &= 0,48 \text{ ppm}\end{aligned}$$

c) Inkrementberechnung für die Nitrogruppe

Nach der Annahme des additiven Verhaltens der Einflüsse von Substituenten an einer Doppelbindung wurde für die Bandenlage olefinischer Protonen (in Einheiten von δ , TMS = 0 ppm) folgende Beziehung formuliert:

$$\delta_{\text{C=C}_H} = 5,25 + Z_i \text{ gem} + Z_i \text{ cis} + Z_i \text{ trans} \quad (1)$$

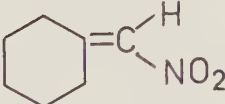
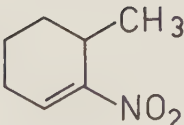


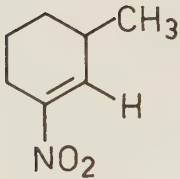
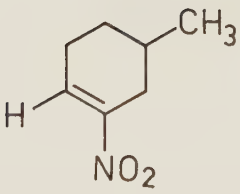
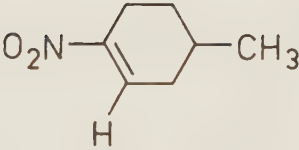
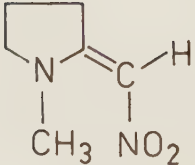
Dabei entspricht der Wert 5,25 der berechneten Bandenlage des Äthylens in CCl_4 , die anderen Größen Z_i bedeuten die jeweiligen Inkremente der Substituenten R_{gem} , R_{cis} und R_{trans} . Mit Hilfe von Gleichung (1) ist es, bei einer Abweichung von maximal 0,15 ppm der berechneten Werte von den experimentell gefun-

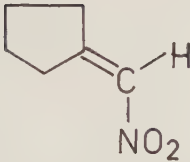
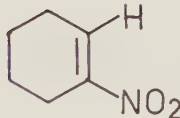
denen, möglich, die Verschiebung olefinischer Protonen bei verschiedenen Substituenten voraus zu berechnen. Diese Tatsache wurde als "Regel zur Abschätzung der chemischen Verschiebung von Protonen an einer Doppelbindung" veröffentlicht²⁸⁵⁾ und aus der Untersuchung mehrerer Hundert Verbindungen abgeleitet. Eine Erweiterung erfuhr diese Regel durch U.E. Matter, C. Pascual und Mitarbeiter²⁸⁶⁾, die den Anwendungsbereich auf 36 funktionelle Gruppen ausdehnten, wobei sie sich auf Daten aus 4300 untersuchten Fällen stützen konnten. Die Inkremente wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet.

Wir berechneten auf Grund unserer spektroskopischen Ergebnisse anhand der Gleichung (1) folgende Inkremente für die Nitrogruppe:

TABELLE 6 INKREMENTE DER NITROGRUPPE IN KONJUGIERTEN CYCLISCHEN NITROOLEFINEN

VERB.	FORMEL	Z_{gem}	Z_{cis}
I		2,14	-
VI		-	1,47

VERB.	FORMEL	Z_{gem}	Z_{cis}
VII		-	1,40
VIII		-	1,51
IX		-	1,44
XXXV		1,89	-

VERB.	FORMEL	Z_{gem}	Z_{cis}
251)		2,24	-
251)			1,52
Mittelwerte			
$Z_{\text{i Nitro}}$		2,09	1,47

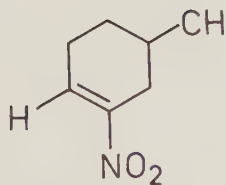
Die Mittelwerte liegen in den Bereichen, die bislang für konjugierte Nitroolefine Gültigkeit haben. Descotes und Mitarbeiter²⁷⁷⁾, die ihre Messungen ebenfalls an cyclischen und aromatischen Nitroolefinen durchgeführt haben, erhielten für Z_{gem} 2,0 und für Z_{cis} 1,67. V. Jäger²⁶⁷⁾ hatte für aliphatische Nitroolefine Z_{gem} zu 1,96 und Z_{cis} zu 1,44 berechnet. Würden wir in unseren Berechnungen den Wert für unsubstituiertes Nitrocyclohexen weglassen, erschiene für Z_{cis} der Wert 1,45.

TABELLE 7 Vergleich von berechneten²⁸⁶⁾ und gefundenen chemischen Verschiebungen des olefinischen Protons bei verschieden substituierten konjugierten Nitroolefinen

VERB.	FORMEL	gef.	ber.	Abweichung in ppm
I		6,86	6,81	+ 0,05
VI		7,13	7,13	-
VII		7,06	7,13	- 0,07

VERB.	FORMEL	gef.	ber.	Abweichung in ppm
-------	--------	------	------	----------------------

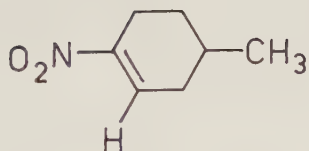
VIII



7,17

7,13 + 0,04

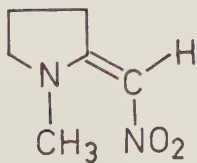
IX



1,10

7,13 - 0,03

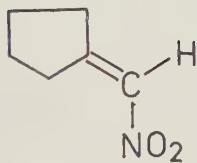
XXXV



5,6

5,80 - 0,2

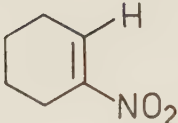
251)



6,96

6,81 + 0,15

VERB.	FORMEL	gef.	ber.	Abweichung in ppm
-------	--------	------	------	----------------------

251)		7,18	7,13	+ 0,05
------	---	------	------	--------

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die maximale Abweichung 0,2 ppm ist, der Durchschnitt jedoch bei 0,0014 ppm liegt. Zwar sind dies nur die Ergebnisse aus acht Verbindungen, stellt man aber die prozentuale Abweichung $\Delta\delta$ der experimentellen und berechneten Werte für die untersuchten Fälle an, kommt man zu einem durchaus brauchbaren Ergebnis:

$\Delta\delta$ (ppm)	%
0,01 - 0,05	62,5
0,06 - 0,10	12,5
0,11 - 0,15	12,5
0,16 - 0,20	12,5

d) Einfluß der Nitrogruppe auf die chemische Verschiebung olefinischer Protonen im cyclischen konjugierten System

Es sind drei verschiedene Arten von Protonen zu erkennen. Die β -cis-ständigen H-Atome zeigen Signale bei 7,06 bis 7,18 ppm und liegen damit um $\Delta\delta_{\text{cis}} = 1,49\text{--}1,61$ ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Die Signale erscheinen alle als breites Singulett, die zugehörigen Protonen koppeln mit solchen, deren Signale zwischen 1,9 und 2,3 ppm liegen. Die Kopplungskonstanten betragen nur wenige Hertz. Die geminalen H-Atome der exo-ständigen Doppelbindung erscheinen um $\Delta\delta_{\text{gem}} = 2,13 - 2,14$ ppm gegenüber unsubstituiertem Methylencyclohexan ver-

schoben bei 6,86-6,96 ppm. Ein weiteres geminales Proton der Verbindung XXXV wird einem Signal bei 5,6 ppm zugeordnet. Der krasse Unterschied zum β -cis-ständigen Proton in cyclischen Nitroolefinen ($\Delta\delta_{\text{gem}} = 1,56$ ppm) ist auf drei Effekte zurückzuführen: In der Verbindung XXXV werden die Doppelbindung und die Nitrogruppe vom freien Elektronenpaar des vinylischen Stickstoffs durch Mesomerie derart beeinflusst, daß das Signal des gem-H-Atoms bereits in Bereichen erscheint, in denen sonst die Protonen von 1,2-Dinitro- bzw. 1-Nitroso-2-nitroverbindungen aufgezeichnet werden. Weiterhin spielen der induktive Effekt und die Anisotropie eine wichtige Rolle, die sich auch bei den geminalen Protonen der exo-ständigen Doppelbindung auswirken sollten. Erstaunlicherweise liegen aber die gem-H-Atome bei höherem Feld, obwohl sie durch beide Effekte besser entschirmt sein sollten als β -cis-Protonen. Diesen Umstand erklärten Y.V. Baskov und Mitarbeiter anhand der π -Elektronenverteilung im konjugierten Nitroolefinsystem. Sie wandten die LCAO-Methode an und berechneten mit empirisch gefundenen Parametern für Coulomb- und Resonanzintegrale die Ladungsdichten und Bindungsordnungen der an der Doppelbindung beteiligten C-Atome. Diese Ergebnisse erklären ebenso gut die Bindungsverhältnisse im N-Methyl- α -nitromethylenpyrrolidin XXXV.

Ebenfalls im konjugierten cyclischen Nitroolefinsystem ist festzustellen, daß cis-Alkylreste durch die Nitrogruppe nicht so stark beeinflusst werden wie trans-Alkylreste. Es gilt $\Delta\delta_{\text{cis}} = 0,28$ ppm und $\Delta\delta_{\text{trans}} = 0,77$ ppm, wobei beide $\Delta\delta$ -Werte aus den gemittelten Ergebnissen aller entsprechenden Verbindungen berechnet wurde.

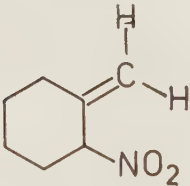
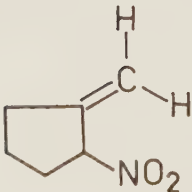
Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die Nitrogruppe in cyclischen konjugierten Olefinen beeinflusst am stärksten ein geminales Proton ($\Delta\delta_{\text{gem}} = 2,13$ ppm). Der Einfluß auf ein

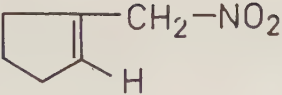
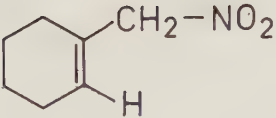
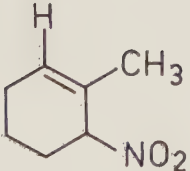
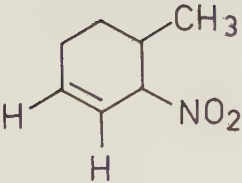
β -cis-H-Atom ($\Delta\delta_{\text{cis}} = 1,55$ ppm) ist ebenfalls noch sehr viel größer als auf β -trans-ständige Alkylreste ($\Delta\delta_{\text{trans}} = 0,77$ ppm) und β -cis-ständige Alkylreste ($\Delta\delta_{\text{cis}} = 0,28$ ppm). Abhängig sind diese Werte vom Substitutionsgrad der Doppelbindung, von der cis- oder trans-Ständigkeit der Substituenten, von der Ladungsverteilung im konjugierten System, vom induktiven Effekt und vom anisotropen Verhalten der Nitrogruppe.

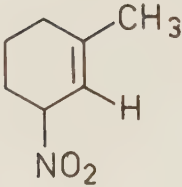
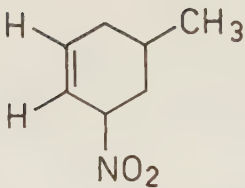
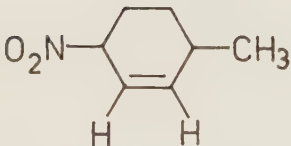
e) Inkrementberechnung für die Nitromethyl- und Nitromethingruppe

Ebenso wie die Nitrogruppe konjugierte Protonen und Alkylreste beeinflusst, könnte eine Wirkung der Nitromethyl- und Nitromethingruppe auf Substituenten einer benachbarten Doppelbindung vorhanden sein. Ob das zutrifft soll durch Inkrementberechnung und anschließender Diskussion der Ergebnisse festgestellt werden.

TABELLE 8 Inkremente der Nitromethyl- und Nitromethingruppe in dekonjugierten cyclischen Nitroolefinen

VERB.	FORMEL	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
II		-	0,01	0,18
251)		-	0,33	0,15

VERB.	FORMEL	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
251)		-	0,14	-
XXXI		-	0,17	-
X		-	-	+ 0,03
XIII		1,13	-	- 0,49

VERB.	FORMEL	Z_{gem}	Z_{cis}	Z_{trans}
XV		1,08	-	-
XVII		0,91	-	- 0,06
XIX		0,86	-	- 0,11

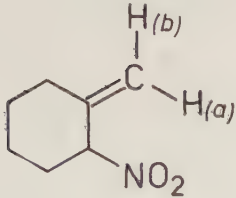
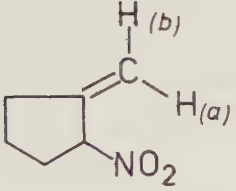
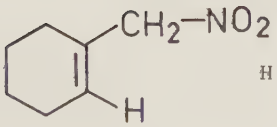
Die Mittelwerte der Verschiebungsinkremente für die Nitromethylgruppe beträgt $Z_{\text{cis}} = 0,155$, jene für die Nitromethingruppe

$$Z_{\text{gem}} = 1,00$$

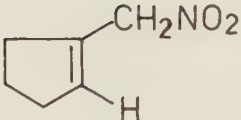
$$Z_{\text{cis}} = 0,16$$

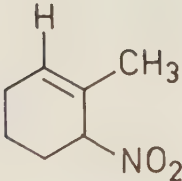
$$Z_{\text{trans}} = - 0,06 \text{ und } 0,165$$

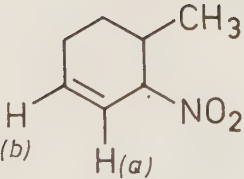
TABELLE 9 Vergleich von gefundenen und berechneten chemischen Verschiebungen in dekonjugierten cyclischen Nitroolefinen

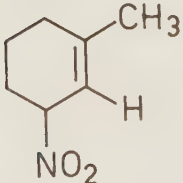
VERB.	FORMEL	PROTON	gef.	ber.	Abweichung in ppm
II		H(a) H(b)	4,98 4,82	5,17 5,13	0,19 0,31
251)		H(a) H(b)	5,30 5,15	5,17 5,13	0,13 0,02
XXXI		H	5,83	5,82 ⁺	0,01

VERB.	FORMEL	PROTON	gef.	ber.	Abweichung in ppm
-------	--------	--------	------	------	----------------------

251)		H	5,80	5,82	0,02
------	---	---	------	------	------

X		H	5,75	5,78	0,03
---	---	---	------	------	------

XIII		H(a)	5,85	5,97	0,12
		H(b)	5,85	5,88	0,03

XV		H	5,83	5,75	0,08
----	---	---	------	------	------

VERB.	FORMEL	PROTON	gef.	ber.	Abweichung in ppm
-------	--------	--------	------	------	----------------------

XVII		H(a)	5,88	5,97	0,09
		H(b)	5,88	5,88	-

XIX		H(a)	5,83	5,97	0,14
		H(b)	5,83	5,88	0,05

Die so erhaltenen Werte können wieder mit denen des Cyclohexens oder Methylcyclohexens verglichen werden. Dabei ergibt sich $\Delta\sigma_{\text{gem}} = 0,31$ ppm und $\Delta\sigma_{\text{trans}} = 0,22$ ppm. Die Beeinflussung des olefinischen Protons ist also wesentlich geringer geworden und unterscheidet sich kaum noch davon, ob die Nitromethingruppe trans- oder gem-ständig ist (0,09 ppm). Zur Vervollständigung seien auch noch die Unterschiede der Inkremente der konjugierten und dekonjugierten Nitroolefine angegeben:

$$Z_{\text{gem}} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{array} = 1,97$$

$$Z_{\text{gem}} = \text{C} \begin{array}{l} \text{CH-NO}_2 \\ \text{H} \end{array} = 1,0$$

$$Z_{\text{cis}} \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \quad \text{NO}_2 \end{array} = 1,47$$

$$Z_{\text{cis}} \begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{NO}_2 \end{array} = 0,16$$

Damit errechnet sich $\Delta\delta_{\text{gem}}$ zu 0,97 ppm und $\Delta\delta_{\text{cis}}$ zu 1,31 ppm. Der Unterschied liegt sehr hoch, was als weiterer Beweis dafür zu betrachten ist, daß der Einfluß der Nitromethingruppe äußerst stark abnimmt. Z_{trans} kann nicht verglichen werden, da diese Bindungsart im konjugierten cyclischen System nicht auftreten kann.

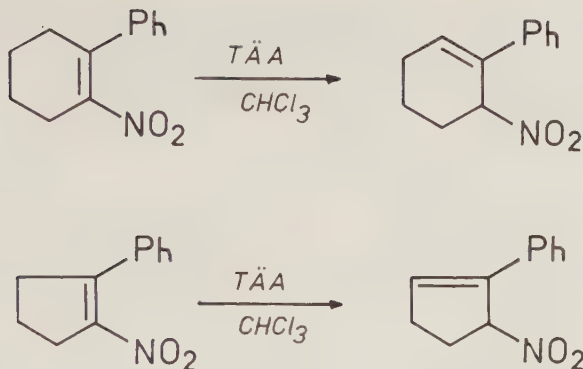
Die Nitrogruppe am γ -C-Atom in den (2,2,1)-Bicyclohepten-Derivaten hat nach unseren Berechnungen überhaupt keinen Einfluß mehr.

Sehr lagekonstant sind die Signale der tertiären Wasserstoffatome der Nitromethingruppe. Allerdings erfahren auch sie eine Verschiebung zu niedrigerem Feld in 1,2-Dinitroverbindungen und sehr auffallend beim dimeren Nitrosit des 1-Methylcyclohexen(1).

V. Umlagerungen der Nitromethylcyclohexene

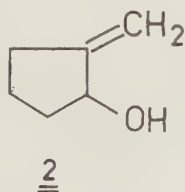
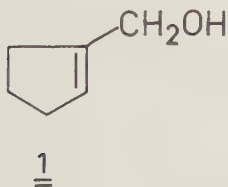
1. Literaturübersicht

Wie früher schon beschrieben, erhielten Fraser und Kon²⁵⁾ beim Versuch, Nitromethylcyclopentan und -hexan herzustellen, nur die endo-isomeren Verbindungen 1-Nitromethylcyclopentan(1) und -cyclohexen(1). Ihre Behauptungen über Stabilität der Tautomeren waren richtig, ließen sich aber nicht auf offene Nitroolefine übertragen. Die genannten Autoren gingen nämlich von der Stabilität konjugierter und dekonjugierter Nitroalkene aus, übersahen dabei aber anscheinend, daß in diesem Fall sofortige Umlagerung durch Katalysatoreinflüsse auftritt. Um deshalb über die Stabilität der verschiedenen Isomeren etwas aussagen zu können, mußten Tautomerisierungsversuche im Ring unternommen werden. Dafür liegt bereits eine Arbeit von F.G. Bordwell und E.N. Barbisch⁹⁷⁾ vor, die Umlagerungen von phenylsubstituierten Nitrocyclohexenen und -pentenen untersuchten.

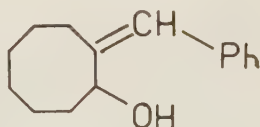
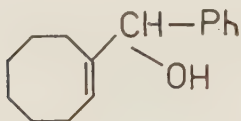


Es scheint aber kein echtes Drei-Kohlenstoff-Tautomerie-Gleichgewicht zu sein, da vom dekonjugierten Isomeren keine Umlagerung feststellbar war. Diese Reaktionen werden mit sterischen Gründen erklärt in der Art, daß eine Wechselwirkung zwischen Phenylkern und Nitrogruppe (vergl. auch Lösungsmiteleinflüsse bei NMR-Spektren S. 37) vorliegt, die eine Konjugation Nitrogruppe - Doppelbindung nicht mehr zuläßt.

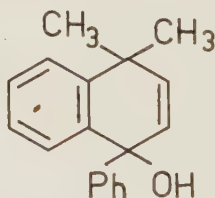
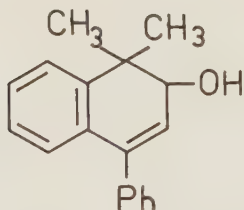
Über 1,3-Allylumlagerungen in cyclischen Systemen sind schon einige Arbeiten²⁶⁸⁻²⁷²⁾ erschienen, allerdings nur um über Stabilitätsunterschiede von endo- und exo-Doppelbindung Aussagen machen zu können. Inzwischen ist anhand von Hydrierungswärmen eine Arbeit von O.H. Wheeler²⁷³⁾²⁷⁴⁾ widerlegt, der bei den Verbindungen 1 und 2 der Verbindung mit exo-ständiger Doppelbindung einen größeren Gleichgewichtsanteil zuschrieb.



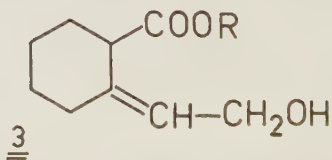
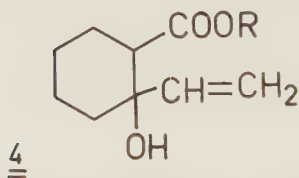
Ebenfalls wurden ähnliche Untersuchungen an höhergliedrigen Ringen durchgeführt ²⁶⁸⁾²⁶⁹⁾²⁷⁴⁾²⁷⁵⁾, und man konnte feststellen, daß auch ein Phenylkern in der Seitenkette das Gleichgewicht exo-endo-Doppelbindung nicht auf die Seite der exo-Verbindung zieht.



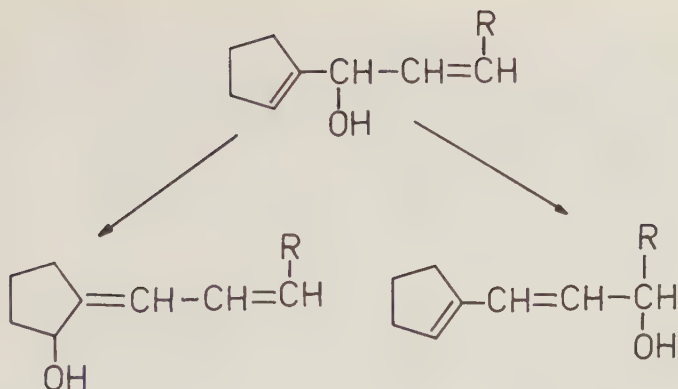
Eine Allylumlagerung im Ring wurde von N.H. Cromwell und Mitarbeitern ²⁷⁶⁾ beschrieben und zwar anhand folgenden Systems:



C.A. Grob und J.A. Rumpf ²⁷⁴⁾ griffen das Problem der exo-Doppelbindung von der Seitenkette her auf, schrieben aber auch in diesem Fall der Äthylengruppierung 4 größere Stabilität zu:



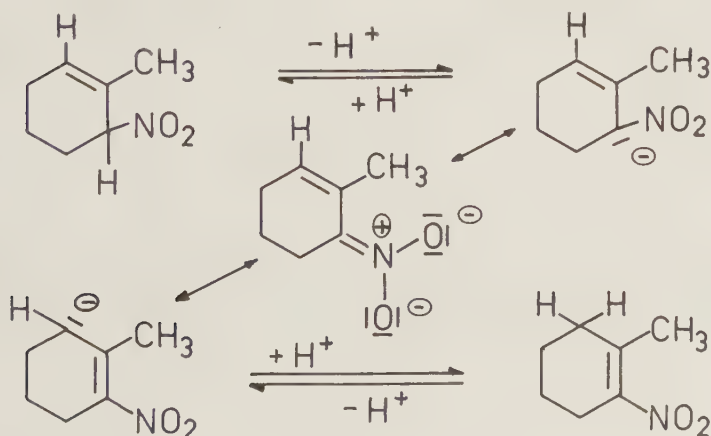
Ein weiteres Beispiel brachten E.A. Braude und Mitarbeiter ²⁸⁷⁾²⁸⁸⁾ anhand von Cyclopentenylcarbinolen:



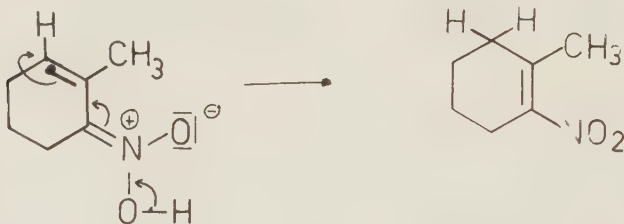
2. Basenkatalysierte Drei-Kohlenstoff-Tautomerie bei Nitroolefinen

a) Mechanismus der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie

Die früher bereits erwähnten 1,3-Allylumwandlungen zeigten bereits die Abhängigkeit der Umlagerungen von Katalysatoren und vom Lösungsmittel. Das ließ auf einen ionischen Mechanismus schließen. Da auch im Nitroolefinsystem eine solche Abhängigkeit gefunden wird (und die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie ist ja auch eine 1,3-Allylumlagerung eines Protons und einer Doppelbindung), soll hier kurz der Mechanismus erörtert werden.



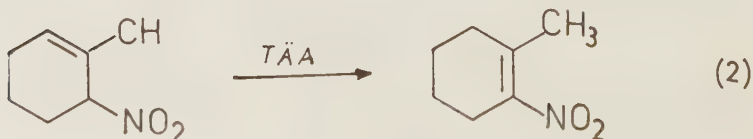
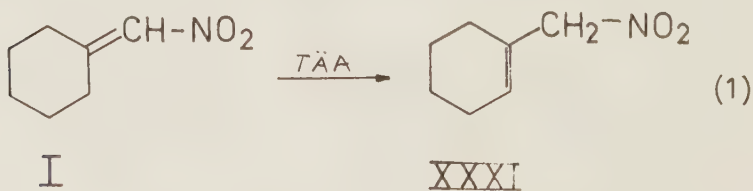
Die Zwischenstufe der aci-Nitroform konnte sogar isoliert werden, als wir im Molverhältnis 1:1 das dekonjugierte Nitroolefin zu Natriummethylat in absoluten Äther gaben. Wir erhielten eine farblose Substanz, die nach dem Ansäuern wieder das Olefin zurückbildete. Leider erhielten wir dabei kein konjugiertes Nitroolefin, was einen weiteren Mechanismus zugelassen hätte:

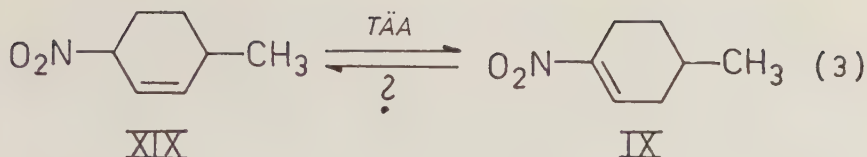


Da die Einstellung eines Gleichgewichtes durch polare Lösungsmittel beschleunigt wird, wird der erste Mechanismus ebenfalls bewiesen.

b) Umlagerungsversuche bei cyclischen Nitroolefinen

Ausgehend von diesem Reaktionsmechanismus wurden folgende Reaktionen beobachtet:





Die Gleichgewichte wurden alle in Substanz oder Äther mit 2% Triäthylamin als Katalysator bei Raumtemperatur eingestellt, die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Die gleiche Versuchsreihe wurde ohne Katalysator durchgeführt, dafür wurde aber auf 150°-200°C erhitzt. Die Stoffe waren in Substanz und in hochsiedenden Lösungsmitteln (Diäthylenglycoldimethyläther) bei höheren Temperaturen sehr zer-
setzlich und nach spätestens drei Stunden zu einem zähen braun-
schwarzen Rückstand polymerisiert.

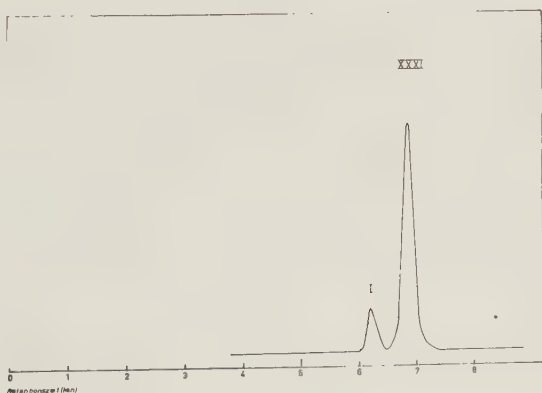
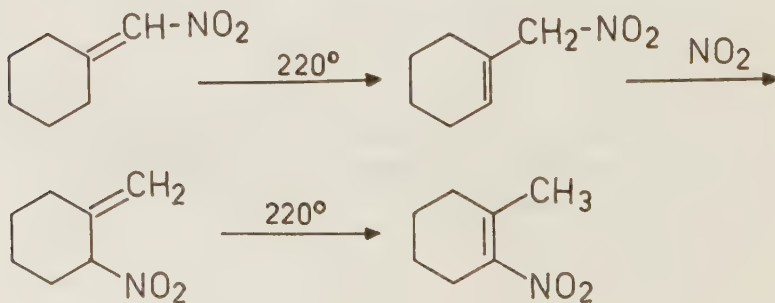


ABB. 46 ISOMERISIERUNG VON NITROMETHYLENCYCLOHEXAN I ZU 1-NITROMETHYLCYCLOHEXEN(1) XXXI IN SUBSTANZ BEI RAUMTEMPERATUR MIT 2% TRIÄTHYLAMIN ALS KATALYSATOR NACH 24 STUNDEN.

Die Isomerisierung von einer konjugierten Doppelbindung zu einer dekonjugierten im cyclischen System steht in diesem Fall in krassem Gegensatz zu den geradkettigen Nitroolefinen. Nach 24 Stunden sind 85,3% der exo-Verbindung bereits in das endo-Cyclohexen umgewandelt, und nach einer Woche ist eine 100%ige Umlagerung zu erkennen. Der frühere Schluß, daß die dekonjugierte Form eines Nitroolefins stabiler sei, ist aber falsch und konnte auch im cyclischen System eindeutig widerlegt werden, wie spätere Versuche zeigen werden. Es wird durch diesen Versuch nur das Gleichgewicht endo-exo-Doppelbindung beschrieben, welches ganz auf der Seite des Nitromethylcyclohexens liegt; die Energieverhältnisse sind also beim endo-Isomeren wesentlich günstiger und die Zeitdauer der Umlagerung hängt von den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion ab. Den gleichen Bedingungen wurde auch Nitromethylcyclohexen unterworfen, wir konnten aber bei Raumtemperatur keine Reaktion feststellen.

Beim Versuch der thermischen Umlagerung kamen wir dem Energie-diagramm der Reaktion entsprechend im Prinzip zu dem gleichen Ergebnis, jedoch erhielten wir neben wenigen Zerfallsprodukten im Gaschromatogramm einen weiteren Peak, der der Retentionszeit nach 1-Nitro-2-methylcyclohexen(1) sein mußte. Das bedeutet, daß bei der thermischen Behandlung in Substanz nitrose Gase beim teilweisen Zerfall der Substanz entstanden sein müssen, die eine 1,3-Nitroallylumlagerung mit anschließender Wanderung der Doppelbindung bewirkten.



Eine ähnliche Reaktionsfolge wird bei den Allylumlagerungen noch beschrieben.

Unter den Bedingungen der basenkatalysierten Umlagerung erhielten wir im Sinne von Gleichung (2) nach 24 Stunden bereits eine 100%ige Umlagerung in das konjugierte Nitroolefin. Auch hier wurde eine Rückreaktion versucht, es wurde aber nur unverändertes Ausgangsmaterial erhalten.

Beim Versuch einer thermischen Umlagerung stellten wir (im Gegensatz zur gleichen Reaktion bei offenen Nitroolefinen) keine Veränderung fest. Bei drastischeren Bedingungen traten geringfügige Abweichungen vom Ausgangsmaterial auf, da wieder Zerfallsreaktionen auftraten: Da in diesem Fall bei 1,3-Nitroallylumlagerungen das gleiche Isomere entstehen würde, erkennt man bei gleichen Einspritzmengen im Gaschromatogramm nur eine Abnahme des Hauptpeak durch Nebenreaktionen, jedoch keine zweite Bande, die das Auftreten eines anderen Isomeren vermuten ließe.

Die gleichen Ergebnisse erhielten wir bei der Umlagerung von 3-Nitro-6-methylcyclohexen(1) XIX. Nach einem Tag hatte sich die Verbindung katalytisch ins konjugierte Isomere IX verwandelt. Durch Erhitzen wurde keine Umlagerung erreicht, erst bei sehr hohen Temperaturen bildeten sich wieder Zerfallsprodukte und sehr wenig, anscheinend durch Allylumlagerung entstandene Isomere.

Bei den Substanzen XX bis XXIV (1,2-Dimethylnitrocyclohexene) und bei den überbrückten Cycloheptenen XXV a - d konnten weder mit Basen noch durch Erhitzen Umlagerungen festgestellt werden. Teilweise überraschten diese Ergebnisse, da die Verbindungen XX, XXII und XXVa ein relativ acides Wasserstoffatom am Kohlenstoff, der die Nitrogruppe trägt, besitzen. Als Erklärung wird angenommen, daß im Falle von XX und XXII eine desaktivierte Doppelbindung und sterische Gründe die Ursache sind, bei Verbindung XXVa bildet ein Brückenkohlenstoffatom keine Doppelbindung (Bredt'sche Regel). Bei allen anderen Verbindungen ist

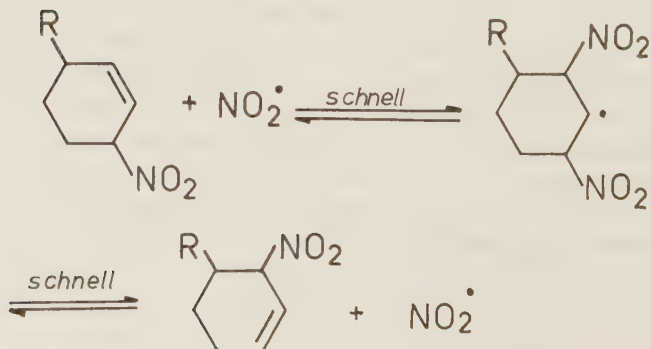
kein α -H-Atom vorhanden, welches ja der Angriffspunkt bei der Basenkatalyse ist, daher kann keine Umlagerung stattfinden.

Es kann also folgendes zusammengefaßt werden: Ist im cyclischen Nitroolefin die Doppelbindung bereits im Ring und steht sie in β, γ -Stellung zur Nitrogruppe, so findet bei basenkatalysierter Reaktion eine irreversible Umlagerung in das konjugierte System statt. Thermische Einwirkung dagegen reicht nicht aus, um die Doppelbindung wandern zu lassen; sie leitet aber einen teilweisen Zerfall ein, der Reaktionen im Sinne einer 1,3-Nitroallylumlagerung zur Folge hat. Ist die Doppelbindung allerdings noch weiter entfernt in γ, δ -Stellung, so findet weder basenkatalytisch noch thermisch eine Umlagerung statt. Das gleiche gilt für 4-fach alkylsubstituierte Doppelbindungen und für überbrückte Cyclohexene. Eine gewisse Ausnahme bildet das Nitromethylencyclohexan, bei dem die "Gleichgewichtsreaktion" mehrere Tage dauert.

3. 1,3-Nitroallylumlagerungen

a) Mechanismus der 1,3-Nitroallylumlagerung

Im Gegensatz zu basenkatalysierten Umlagerungen, bei denen ein ionischer Mechanismus formuliert werden muß, muß man für die 1,3-Nitroallylumlagerungen einen radikalischen Mechanismus²⁸⁹⁾ formulieren:



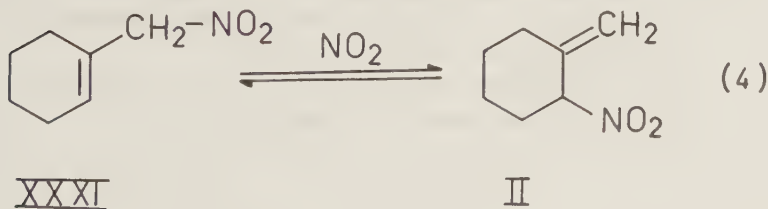
Da die Reaktionsfolge sehr schnell ist, sind die Gleichgewichtseinstellungen bei verschiedenen Nitroolefinen bereits nach wenigen Minuten beendet.

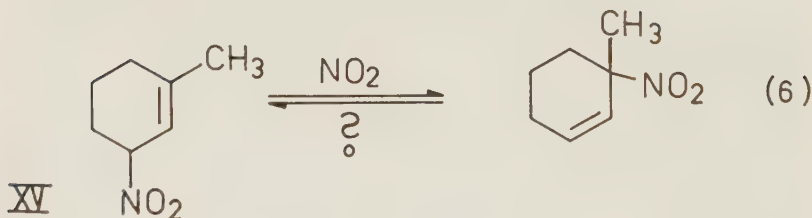
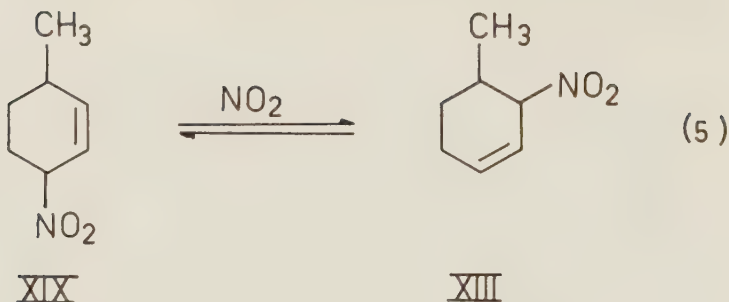
Wie sich bei den vorausgegangenen Versuchen zur thermischen Umlagerung bereits herausstellte, finden auch in cyclischen Nitroolefinen 1,3-Nitroallylumlagerungen statt. Sie verlaufen aber bereits bei Raumtemperatur, wenn man Stickstoffdioxid als Katalysator benützt. Ein Nachteil liegt darin, daß der Katalysator durch Oxidationsreaktionen ziemlich schnell verbraucht wird und deswegen mehrmals erneut zugegeben werden muß, und daß dementsprechend viel Nebenprodukte anfallen. Schließlich, beim Überschreiten einer gewissen Konzentration an nitrosen Gasen, findet man die isomeren Olefine nur noch spurenweise.

b) Umlagerungsreaktionen

Die 1,3-Nitroallylumlagerungen wurden bei Raumtemperatur vorgenommen; als Katalysator dienten nitrose Gase, die mit einer Hamilton-Spritze dem Gasraum über rauchender Salpetersäure entnommen wurden, und in die Nitroolefine, die in Substanz vorlagen, eingespritzt. Alle 30 Minuten wurde erneut der Katalysator eingespritzt, bis sich nach zwei bis vier Stunden ein Gleichgewicht eingestellt hatte, indem sich bei weiterer Zugabe nitroser Gase nur noch die Konzentration der Olefine, nicht jedoch ihr gegenseitiges Verhältnis änderte.

Folgende Reaktionen kamen dabei in Betracht die, bis auf Gleichung (6) von beiden Seiten untersucht wurden:





Bei der Behandlung von 1-Nitromethylcyclohexen(1) mit nitrosen Gasen nach oben beschriebenem Muster stellt sich bereits nach dreimaliger Zugabe von NO_2 und innerhalb von zwei Stunden ein Gleichgewicht ein, dessen Substanzgemisch aus 85,3% Ausgangssubstanz XXXI, 5,7% 2-Nitromethylcyclohexen II und 9,1% Zerfallsprodukten besteht. Das Gleichgewicht zwischen XXXI und II steht im Verhältnis 93,7% zu 6,3%. Wir versuchten nun eine Umlagerung vom Nitroolefin II ausgehend zu erreichen. II wurde ebenfalls wie oben behandelt, und wir erhielten folgende Ergebnisse:
Im Gleichgewicht lagen 94,7% Nitromethylcyclohexen(1) und 5,3% 2-Nitromethylcyclohexen vor.

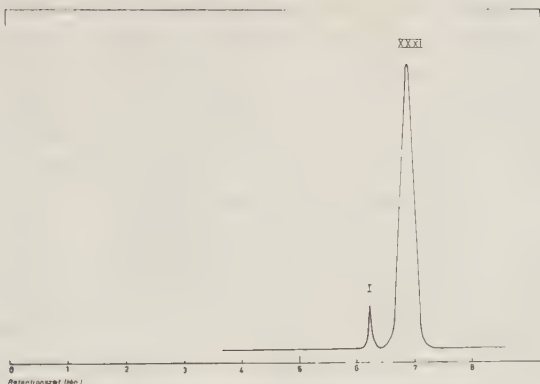


ABB. 47 STICKOXIDKATALYSIERTE NITROALLYLUMLAGERUNG ZWISCHEN
2-NITROMETHYLENCYCLOHEXAN II UND 1-NITROMETHYLCYCLO-
HEXEN(1)

Die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Gleichgewichtseinstellung läßt damit die Aussage zu, daß es sich um ein echtes reversibles Gleichgewicht handelt, in dem einmal mehr die Neigung, eine endo-cyclische Doppelbindung auszubilden, überwiegt, wie der hohe Anteil zeigt.

Ob die Allylumlagerung nun nur so gering ist oder ob im oben beschriebenen Versuch die Ausbildung einer endo-Doppelbindung das Gleichgewicht entscheidend beeinflusst wird, konnte durch die Reaktion im Sinne der Gleichung (5) entschieden werden. Unter gleichen Bedingungen fand nun eine Umlagerung statt, die in der gleichen Größenordnung wie jene bei offenen Nitroalkenen lag, wie Abb. 48 zeigt:

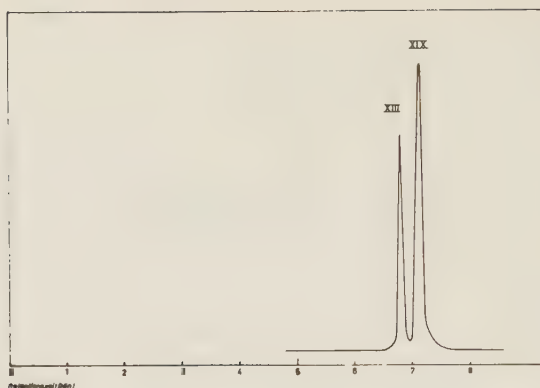
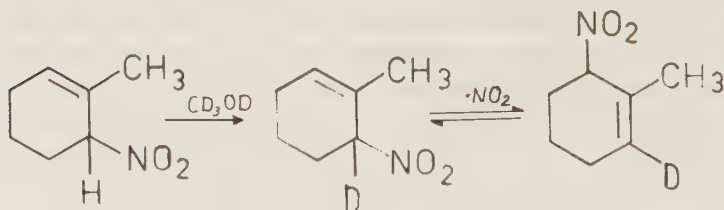


ABB. 48 STICKOXIDKATALYSIERTE NITROALLYLUMLAGERUNG ZWISCHEN 3-NITRO-6-METHYLCYCLOHEXEN(1) XIX UND 3-NITRO-4-METHYLCYCLOHEXEN(1)' XIII

Es lagen im Gleichgewicht neben Zerfallsprodukten 64,3% Ausgangsprodukt XIX und 35,7% 3-Nitro-4-methylcyclohexen(1) XIII vor. Damit konnte bewiesen werden, daß sich cyclische Nitroolefine nach den gleichen Regeln wie die offenen Alkene verhalten.

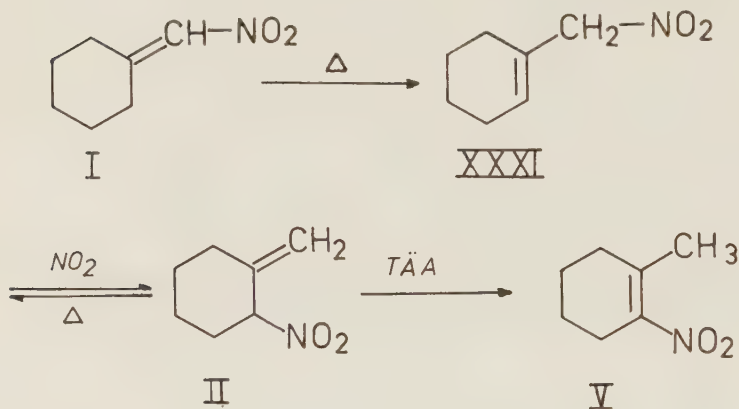
Ein weiterer Beweis für 1,3-Nitroallylumlagerungen gelang uns am 1-Methyl-6-nitrocyclohexen.



Wir tauschten am C₆-Atom den Wasserstoff gegen Deuterium aus und unterwarfen dieses Nitroolefin den gleichen Bedingungen. Da im NMR-Spektrum in der Ursubstanz der Peak für das Wasserstoffatom an der C-NO₂-Gruppe fehlte, im Laufe der Gleichgewichtseinstellung aber wieder erschien, konnte anhand der Integration der Signale eine Aussage über die Umlagerung gemacht werden. Störend wirkte dabei, daß teilweise eine Umlagerung in das konjugierte Olefin stattfand; für die Auswertung war dies aber nicht von Belang, da nur die Integration des olefinischen Protons und jenes am C₆-Atom von Bedeutung waren. Wie erwartet stellte sich ein Gleichgewicht von 50% : 50% ein, nachdem mehrmals NO₂ als Katalysator eingespritzt worden war.

Nur ein Versuch blieb die allylische Umlagerung der Nitrogruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom, wie es Gleichung (6) beschreibt. Neben Zerfallsprodukten erhielten wir nur die Ausgangssubstanz 1-Methyl-3-nitrocyclohexen(1) XV zurück. Dieser Ausgang der Reaktion ist aber leicht erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß die C-N-Bindung am tertiären Kohlenstoffatom wesentlich leichter zu lösen ist als jene am sekundären C-Atom der eingesetzten Substanz. Ein ähnliches Bild zeigte auch schon der Zerfall des 1-Nitroso-2-nitro-1-methylcyclohexans zum Nitroolefin. Betrachtet man sich den radikalischen Mechanismus der Reaktion, so muß die Geschwindigkeit der Rückreaktion des ersten Reaktionsschrittes in diesem Fall wesentlich größer sein als die der Hinreaktion des zweiten Reaktionsschrittes (s. S. 108).

Eine schöne Reaktionsfolge konnten wir durch Kombination der beschriebenen Umlagerungsmöglichkeiten feststellen:



Das Isomere I wurde erhitzt und lagerte sich nach mehreren Tagen quantitativ in XXXI um. Dann wurde in den gleichen Kolben NO_2 als Katalysator gegeben, und es stellte sich das oben bereits beschriebene Gleichgewicht ein. Als der ganze Katalysator durch Nebenreaktionen verbraucht war, wurde zu der inzwischen bräunlich gefärbten Lösung etwa 2% Triäthylamin gegeben, und es fand eine quantitative Umlagerung in das Isomere V statt.

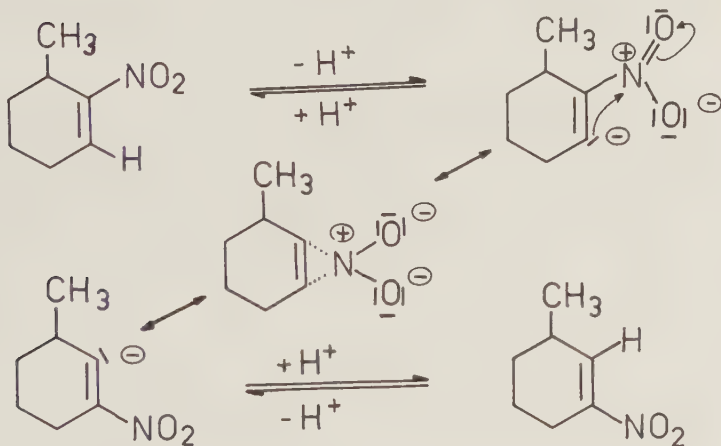
Zusammenfassend können wir feststellen, daß 1,3-Nitroallylumlagerungen in cyclischen Nitroolefinen ebenfalls glatt verlaufen, und auch in ihrer Quantität in die Reihe ähnlicher Reaktionen eingeordnet werden können. Ausnahmen bestehen nur, wenn die

Gleichgewichte durch die Konkurrenz bei der Ausbildung einer endo- oder exo-Doppelbindung oder durch die Bildung einer tertiären Nitroverbindung beeinflusst werden.

4. 1,2-Nitrogruppenverschiebung

a) Mechanismus der Verschiebung

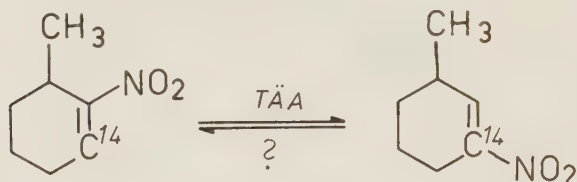
Folgende Reaktion, die durch die Ablösung eines β -cis-ständigen Protons eingeleitet wird, könnte einen Weg darstellen.



Um diesen Mechanismus zu stützen, mußte bewiesen werden, daß das β -cis-Wasserstoffatom eine Mindest-Acidität besitzt. Dieser Beweis gelang am System des Nitrocyclohexen²⁵¹⁾, in dem man NMR-spektroskopisch die Reaktion der Lösung aus Olefin, deuteriertem THF, deuterierten tert.-Butanol und einer Spur Kalium-tert.-butanolat verfolgte. Anhand der

Integration konnte festgestellt werden, daß das Nitroolefin vom deuterierten Alkohol Deuterium aufnahm.

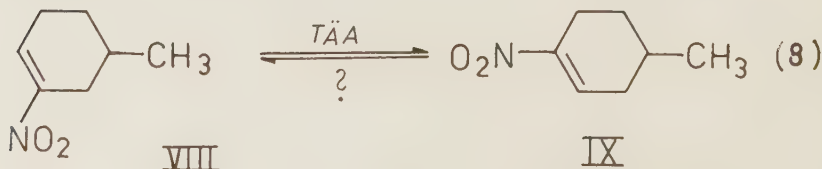
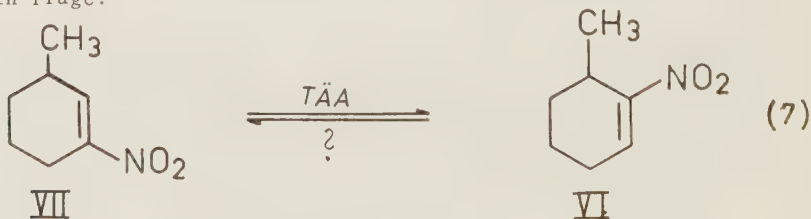
Ob die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung im Verlaufe der Umlagerungsreaktion wirklich gelöst wird, könnte man durch Einbau eines radioaktiven C^{14} -Atoms an der entsprechenden Stelle feststellen.



In der Folge müßte der Ring dann allerdings gespalten werden, was zwar an der Doppelbindung durch Ozonolyse erfolgreich wäre, eine weitere Spaltung in verschiedene Bruchstücke würde aber mit großen Schwierigkeiten verbunden sein.

b) Umlagerungsversuche einer NO_2 -Gruppe an einer Doppelbindung

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und mit Triäthylamin als organischer Base vorgenommen; als Ausgangssubstanzen wurden cyclische Nitroolefine oder Gemische von Isomeren in absolutem Äther eingesetzt. Folgende Reaktionen kamen in Frage:



Hier trat die große Schwierigkeit auf, die einzelnen Isomeren zu trennen, um sie dann als Reinsubstanzen einsetzen zu können. Durch präparative Gaschromatographie konnten wir nur das Isomere IX anreichern und den Bedingungen der Reaktion unterwerfen, ansonsten setzten wir die Lösungen VI + VII (Gleichung (7)) und VIII und IX (Gleichung (8)) ein. Erstaunlicherweise wurden auch nach mehreren Tagen weder NMR-spektroskopisch noch gaschromatographisch Veränderungen festgestellt. Zum Vergleich lagern offene Nitroolefine, die α, β -dialkylsubstituiert sind, bis zu 16% um, im Fall des α -3-Nitropenten(2) sogar bis 55%. Man könnte vermuten, daß im cyclischen System eine Gleichgewichtseinstellung von 50:50 auftreten müßte, da die Doppelbindung ja in

α - und β -Stellung fast gleich substituiert ist. Da aber nicht mal annähernde Ergebnisse erreicht wurden, ist anzunehmen, daß entweder die Reaktionsdauer (maximal 7 Tage, da dann zunehmender Zerfall erkennbar war) wesentlich zu kurz ist, oder die Bildung des Azirin-Ringes im Nitrocyclohexen (vgl. Mechanismus S.111) auf Schwierigkeiten stößt. Die erstere Möglichkeit ist mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen, da sie sehr stark von den Erfahrungen bei offenkettigen Nitroolefinen abweicht. Eine weitere Erklärung wäre in den Ausgangssubstanzen zu suchen, die ja selber schon aus den verschiedenen Isomeren bestanden. Dann aber hätten wir wenigstens geringfügige Veränderungen sehen müssen, da bei verschiedenen Versuchen unterschiedliche Isomerenanteile eingesetzt wurden.

Zusammenfassend gilt für die 1,2-Nitrogruppenverschiebung: Um genaue Aussagen machen zu können, müßte ein Verfahren zur Trennung der Isomeren oder zu deren Reindarstellung entwickelt werden. Weiterhin müßten Katalysatoren, deren Konzentrationen und die Lösungsmittel variiert werden. Beim Abschluß der Arbeit waren noch keine positiven Ergebnisse in Aussicht.

C. Experimenteller Teil

Allgemeines

Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte und Voraussetzungen gewählt:

Die Massenspektren wurden mit zwei Ausnahmen an einem Massenspektrometer CH 4 B in Substanz aufgenommen. Vom Isomeren XXVIII wurde eine Lösung in CCl_4 und eine Lösung in Benzol vermessen.

Die UV-Spektren wurden von $1 \cdot 10^{-4}$ m bis $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen in n-Heptan, in zwei Fällen auch in Methanol und CCl_4 mit einem Leitz-Unicam-Gerät SP 800 aufgenommen. Es wurden Lösungsmittel für die Spektroskopie von Merck verwendet.

IR-Spektren wurden an einem Leitz Infrarotspektrometer vermessen. Für die Nitroolefine wurden Kapillarfilme verwandt, für Feststoffe entweder KBr-Preßlinge oder Kapillarfilme von Lösungen in CCl_4 , Benzol und Hexadeuterobenzol.

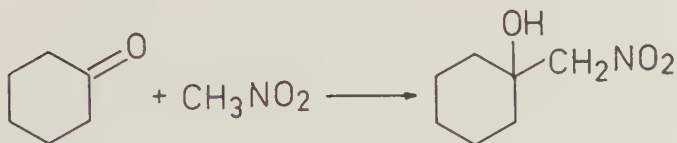
NMR-Spektren wurden an den japanischen Geräten Jeol (60 MHz) und Jeol (100 MHz) aufgenommen. Dabei wurde neben Tetrachlorkohlenstoff auch deuteriertes Benzol und Chloroform verwandt.

Für die Aufnahme der Spektren danke ich Frau J. Meloch (NMR), Herrn Dipl.-Chem. H. Baudisch (IR) und Herrn J. Günthner (MS). Für die Ausführung der Elementaranalysen sei Herrn H. Zankl gedankt. Für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren und seine Bemühungen bei der Aufnahme verschiedener Spektren möchte ich Herrn Priv. Doz. Dr. K. Geibel, Wiss. Rat, besonders danken.

Die angegebenen Siedepunkte sind unkorrigiert, die Druckangaben wurden mit einem McLeod-Manometer ermittelt.

Sämtliche Lösungsmittel wurden mit basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt. I) getrocknet und gereinigt. Das als Katalysator verwendete Triäthylamin wurde im Stickstoffstrom über Natriumdraht gerückflußt und anschließend destilliert.

I. Umsetzung aliphatischer Nitroverbindungen mit cyclischen Ketonen



Es wurden verschiedene Variationen benutzt, von denen eine stellvertretend beschrieben werden soll²⁹⁾, die anderen und ihre Unterschiede werden nur kurz erwähnt.

Zu einer Mischung von 1 Mol Cyclohexanon und 1 Mol Nitromethan in 600 ml Methanol läßt man während einer halben Stunde 50 g Natriumhydroxid in 75 ml Wasser gelöst zutropfen und hält die Temperatur in dieser Zeit unter 10°C. Es wird 30 Min. weitergerührt, und anschließend der entstandene Feststoff in 500 ml Wasser aufgelöst. Man säuert mit 80 ml Eisessig an und schüttelt die wässrige Phase mit 3 x 200 ml Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumbicarbonat neutralisiert und anschließend mit Wasser vom entstandenen Salz befreit. Nachdem man die Ätherphase mit MgSO_4 getrocknet hat, wird über eine Vigreuxkolonne im Ölvakuum destilliert. Wir verwandten im gleichen Molverhältnis anstatt Cyclohexanon das methylsubstituierte cyclische Keton.

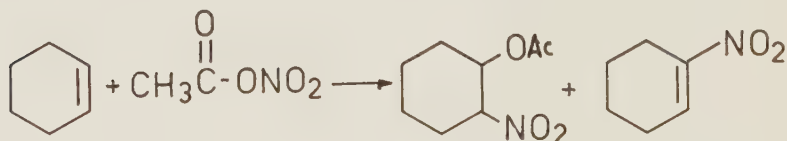
Andere Autoren benützen als basischen Katalysator Natrium-methylat²⁹⁰⁻²⁹³⁾ oder versuchen die Reaktion mit Ultraschall²⁹⁴⁾ ²⁹⁵⁾. Eine fortführende Reaktion zum Nitroolefin beschreiben H.J. Dauben und Mitarbeiter²⁷⁾ ²⁸⁾, die Piperidin als Katalysator einsetzen.

II. Umsetzung cyclischer Ketone mit Phosphoniumsalzen

Die Ylidlösung wird nach einer Vorschrift von M. Schlosser und K.F. Christmann²⁹⁶⁾ aus Triphenylmethylphosphoniumbromid und Natriumhydrid in Dimethylsulfoxid hergestellt. Zu der frisch dargestellten Lösung gibt man die äquimolare Menge der gereinigten Carbonylverbindung. Die Reaktion ist bereits nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur beendet. Das Reaktionsgemisch wird in 300 ml Wasser gegossen, mehrmals mit Äther extrahiert und nach dem nochmaligen Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Anschließende Destillation ergibt das Endprodukt.

Als wir versuchten, diese Reaktion mit 2-Nitrocyclohexanon nachzuvollziehen, erhielten wir nur das Ausgangsprodukt zurück. Ebenso schlugen unsere Versuche fehl, ein Nitromethylenphosphoniumbromid in der Reaktion einzusetzen und damit zu 2-Nitromethylen-cyclohexan zu gelangen.

III. Umsetzung cyclischer Olefine mit Acetylnitrat



Nach einer Vorschrift von F.G. Bordwell und E.W. Garbisch⁹⁶⁾ wird Acetylnitrat hergestellt. Zu 400 ml Essigsäureanhydrid werden bei 15°C langsam unter heftigem Rühren 54g (0,6 Mol) 70%ige Salpetersäure gegeben. Wenn die Temperatur auf 20°C gestiegen ist, wird jene des Kühlbades auf -20°C bis -30°C erniedrigt und die restliche Salpetersäure so zugegeben, daß die Reaktionstemperatur zwischen 20°C und 25°C schwankt (3 - 5 Minuten). Danach wird die Reaktionslösung auf -20°C

wieder abgekühlt und anschließend 32g (0,3 Mol) Methylcyclohexen auf einmal dazugegeben. Die Temperatur steigt auf etwa -10°C und fällt innerhalb der nächsten 5 Minuten wieder auf -20°C . Die Lösung wird in 1,5l Eiswasser geschüttet und solange gerührt, bis sich sämtliches Anhydrid zersetzt hat. Man extrahiert mit 800 ml gesättigter Kochsalzlösung und 800 ml Äther. Die organische Phase wird viermal mit Wasser ausgeschüttelt und dann mit MgSO_4 getrocknet. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel abgezogen. Bei der anschließenden Destillation gehen im Ölvakuum Methylnitrocyclohexen, Methylnitrocyclohexenylacetat und Methylnitrocyclohexenylnitrat über (Ausbeuten siehe Darstellung der Olefine). Eine weitere Methode, die abgeändert auch von uns verwandt wurde, beschreiben A.A. Griswold und P.S. Starcher⁸⁵⁾.

IV. Umsetzung cyclischer Olefine mit Distickstofftetroxid

Diese Umsetzung ist mit Cyclohexen und offenkettigen Olefinen schon häufig beschrieben worden (98-105) 297) 298). Wir stellten die nitrosen Gase aus Kupferspänen, Arsentrioxid oder Stärke mit konzentrierter Salpetersäure her und erhielten, solange wir im Sauerstoffstrom arbeiteten, gleiche Ergebnisse. Die Reaktion der Stickoxide mit den Olefinen wurde in zwei Varianten ausgeführt:

1. Zu einer mit Eis-Kochsalz-Kältemischung auf 0°C gehaltenen Lösung von 32g (0,3 Mol) Methylcyclohexen in 200 ccm absolutem Diäthyläther wird innerhalb einer Stunde eine Lösung von 46g (0,5 Mol) N_2O_4 in 200 ccm absoluten Äther unter heftigem Rühren zugetropft. Das Rühren wird unter allmählicher Erwärmung bis auf Raumtemperatur solange fortgesetzt, bis sich die dunkelblaue Lösung bis zu einem hellen Grün entfärbt hat.

2. Zu einer Lösung von 31g (0,3 Mol) Distickstofftetroxid in 200 ml absolutem Äther werden bei 0°C innerhalb einer Stunde 32g (0,3 Mol) Methylcyclohexen zugetropft. Wie oben beschrieben wird bis zur Beendigung der Reaktion weitergerührt.

Die Weiterverarbeitung geschah ebenfalls auf verschiedenen Wegen:

3. Die Reaktionslösung wird nach Abziehen des Lösungsmittels einer fraktionierten Destillation unterworfen.
4. Man schüttet die Reaktionslösung in 500 ccm Wasser und rührt 12 Stunden so kräftig, daß wässrige und ätherische Phase gut durchmischt werden. Nach der Trennung im Scheidetrichter unterwirft man die wässrige Phase einer Ätherextraktion mit einer Kutscher-Steudel-Apparatur, bis sie farblos geworden ist. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls einer fraktionierten Destillation unterworfen.
5. Die Reaktionslösung wird entweder mit einer dem N_2O_4 äquimolaren Menge Natriummethylat versetzt oder mit der entsprechenden Menge wässriger Natronlauge. Man extrahiert mit Äther alle löslichen Bestandteile und arbeitet diese nach dem Trocknen wie üblich auf. Der Feststoff wird in Wasser gelöst und die jeweils wässrigen Lösungen der Natriumsalze mit verdünnter HCl angesäuert, dann ausgeäthert und nach dem Trocknen fraktioniert destilliert.

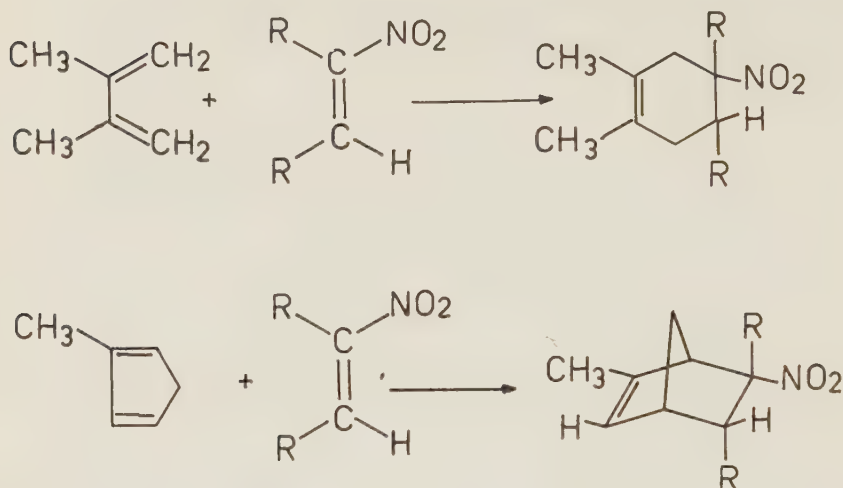
Die einzelnen Kombinationen von 1 und 2 mit 3, 4 und 5 ergeben unterschiedliche Produkte mit wechselnden prozentualen Anteilen.

Die folgende Aufstellung soll einen Überblick der mengenmäßigen Aufteilung der verschiedenen Reaktionsprodukte in den einzelnen Kombinationen geben, wobei die Substanzen nach ihren Anteilen geordnet sind.

- 1, 3 : dekonjugierte Nitroolefine; konjugierte Nitroolefine;
Dinitroverbindungen; Nitroalkohole; Nitronitrosover-
bindungen; Nitronitratverbindungen.
- 1, 4 : dekonjugierte Nitroolefine; Nitroalkohole; konjugierte
Nitroolefine; Dinitroverbindungen.
- 1, 5 : dekonjugierte Nitroolefine, konjugierte Nitroolefine;
Nitroalkohole in der ätherischen Phase;
Nitroalkohole in der wässerigen Phase.
- 2, 3 : Nitronitrosoverbindungen; dekonjugierte Nitroolefine;
Nitronitratverbindungen; Dinitroverbindungen; Nitro-
alkohole.
- 2, 4 : Nitroalkohole; dekonjugierte Nitroolefine; Dinitrover-
bindungen.
- 2, 5 : wenig dekonjugierte Nitroolefine und Nitroalkohole
in der ätherischen Phase.

Nach dem Ausäthern der wässerigen Phase: dekonjugierte Nitroolefine; Nitroalkohole; konjugierte Nitroolefine.

V. Darstellung dekonjugierter Nitroolefine durch Diensynthesen



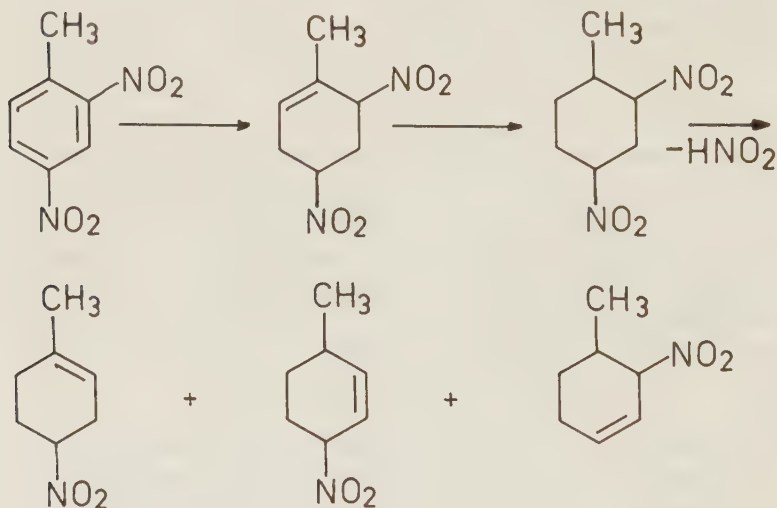
Es wurde nach vier Methoden gearbeitet, davon waren drei modifizierte Analogvorschriften:

- a) Ein Gemisch aus äquimolaren Anteilen Dienkomponente und Nitroolefin werden in Benzol gelöst und 6 Stunden auf 40°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird danach am Rotationsverdampfer abgezogen und die Reaktionslösung drei Wochen im Kühlschrank aufbewahrt. Im Falle des 2,3-Dimethylbutadiens und 1-Nitropropens scheidet sich ein roter Niederschlag ab, der aus Äthanol umkristallisiert, farblose Nadeln von 1,2,5-Trimethyl-4-nitrocyclohexen ergibt.

- b) 299) Ein Überschuß von 2,3-Dimethylbutadien (27,5g = 0,34 Mol) wird mit 17g (0,17 Mol) 2-Nitrobuten(2) im Autoklaven bei 120°C sechs Stunden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in wasserfreiem Benzol aufgenommen, von Zersetzungsprodukten abfiltriert und über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Bei 75°C/0,7 Torr geht die Fraktion des 1,2,4,5-Tetramethyl-4-nitrocyclohexen(1) über.
- c) 300) 301) In einem 500 ml-3-Halskolben mit Rückflußkühler und Thermometer werden zu einer Lösung von 22g (0,25 Mol) 2-Nitropropen und 0,1g Hydrochinon in 16 ml Eisessig langsam 25,8g (0,3 Mol) frisch destilliertes 2-Methylcyclopentadien (1,3) gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und wird weitere 3,5 Stunden auf 80° - 85°C gehalten. Nach Destillation und Redestillation ergab sich bei 110°C/22 Torr eine Flüssigkeit, die bei -14°C erstarrte und als 2,5-Dimethyl-5-nitro-(2,2,1)bicyclohepten(2) identifiziert wurde.
- d) 302) Eine Lösung von 32,4g (0,2 Mol) 2-Nitrobutanol(1)acetat, 16,2g (0,2 Mol) Natriumacetat und 200 ml wasserfreiem tert.-Butanols wird zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend gibt man in 3-4g-Portionen insgesamt 16,0g (0,2 Mol) frisch destilliertes 2-Methylcyclopentadien(1,3) hinzu. Die Zugabe erfolgt während einer Reaktionszeit von 24 Stunden, danach wird noch weitere 16 Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abdestilliert, die verbleibende Lösung in absolutem Äther aufgenommen und filtriert, um das Natriumacetat zu entfernen. Der Äther wird wieder abgezogen und der Rest fraktioniert destilliert. Es ergibt sich eine Hauptfraktion von 3-Methyl-5-äthyl-5-nitro(2,2,1)bicyclohepten(2) bei 97°-98°C/18 mm.

VI. Andere Darstellungsarten von Nitroverbindungen
oder deren Ausgangsverbindungen

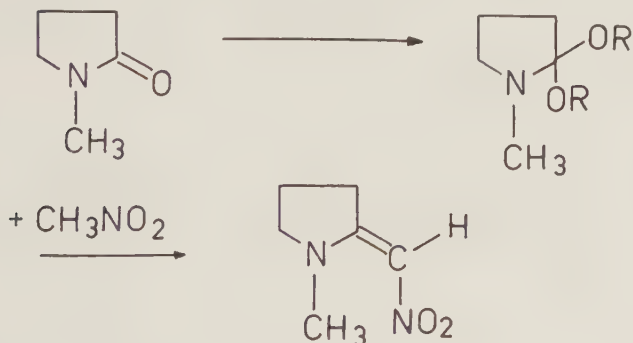
1. Reduktion eines aromatischen Dinitrotoluols³⁰³⁾



Einer Lösung von 4g 2,4-Dinitrotoluol in einem Gemisch aus 10 ccm Tetrahydrofuran, 10 ccm Methanol und 40 ccm Formamid werden unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach 4,0g Natriumborhydrid zugesetzt. Sobald die Lösung hellgelb geworden ist, verdünnt man mit 400 ccm Wasser, säuert mit 80 ccm 10-proz. Weinsäurelösung an und schüttelt mit Methylchlorid aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das so erhaltene Öl kristallisiert, mit sehr wenig Methanol versetzt, beim längeren Stehenlassen im Eisschrank. Man kann es auch durch Filtration der Methylchloridlösung über neutrales Aluminiumoxid oder durch

Vakuumdestillation bei $80^{\circ}/0,1$ Torr reinigen. Die Rohausbeute beträgt etwa 53% d. Th. Aus Äthanol oder Isopropylalkohol erhält man farblose Kristalle, die bei 59°C schmelzen. Die Doppelbindung im entstandenen substituierten Cyclohexen wird mit Wasserstoff wie üblich reduziert und aus der Dinitroverbindung durch Laugen (wie später beschrieben wird) HNO_2 zum Nitroolefin abgespalten. Die letzte Reaktion brachte aber bei sehr schlechten Ausbeuten ein Isomerengemisch.

2. Darstellung von N-Methyl- α -Nitromethylenpyrrolidin aus dem Ketal des N-Methylpyrrolidon^{230) 231)}

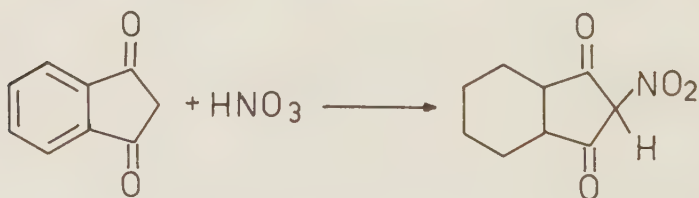


Die Synthese des 2,2-Diäthoxy-N-methylpyrrolidin gelingt nach einer Vorschrift von H. Meerwein und Mitarbeitern²³¹⁾ aus N-Methylpyrrolidon und Triäthylloxoniumfluoroborat und anschließender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Natriumäthylat. Die Darstellung zur Nitromethylenverbindung gelingt folgendermaßen:

8,7g (0,05 Mol) des Diäthylketals werden mit 3g (0,05 Mol) Nitromethan auf 70°C unter Rühren erhitzt. Es setzt eine spontane exotherme Reaktion ein, die nach wenigen Minuten beendet ist. Beim Abkühlen scheiden sich gelbliche Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 104° haben. Man erhält das Nitroolefin in einer Ausbeute von 85% d. Th.

Die gleiche Reaktion wird zur Zeit noch mit Cyclohexanon-diäthylketal und Nitromethan versucht. Sie läuft nicht so glatt ab, und wir versuchen zur Zeit durch Variation der Temperatur und durch Einsetzen verschiedener Katalysatoren zu positiven Ergebnissen zu kommen. Das Ketal des Cyclohexanons wird nach einer Vorschrift³⁰⁴⁾ mit Orthoameisensäure hergestellt.

3. Synthese von 2-Nitroindandion(1,3)⁸¹⁾⁸²⁾



1,3-Indandion wird mit 4 ml Essigsäure und 1 ml rauchender Salpetersäure pro Gramm Dion bei einer Reaktionstemperatur von 40°C nitriert. Man gibt 3,5g 1,3-Indandion in einen 125 ml-Erlenmeyer-Kolben, fügt 14ml Essigsäure dazu und hält ein Eisbad bereit. Zu der Suspension werden bei 25°C 3,5ml 90%iger Salpetersäure der Dichte 1,48 gegeben, wobei die Temperatur spontan steigt und so kontrolliert werden muß,

daß sie 40°C nicht übersteigt. Sehr bald sondert sich die gelbe Nitroverbindung ab, und nach 5 Minuten beginnt die Temperatur zu sinken. Nach weiteren 5 Minuten wird die Suspension abgekühlt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit wenig Äther (um die Essigsäure zu entfernen) gewaschen. Die Substanz wird aus Chloroform umkristallisiert und hat einen Schmelzpunkt von 107°C .

Es wird zur Zeit noch versucht, an das C-2-Atom des Nitroindandions entweder Cyclohexandiol oder bromiertes Cyclohexanol zu kondensieren, um dann durch Abspaltung von Phtalsäure zu einem Nitromethylalkohol zu gelangen. Die Versuche waren bei der Niederschrift dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

4. Darstellung von α -Nitroketonen⁷⁶⁾ und deren Reduktion



Die Lösung von 4g Kalium in einem Gemisch von 30 ccm absolutem Alkohol und 70 ccm absolutem Äther wird im Kältegemisch auf -10° bis -15°C abgekühlt. Zu ihr gibt man unter kräftigem Rühren die ebenfalls vorgekühlte Lösung von 10g reinem Cyclohexanon und 9,3g Äthylnitrat in 150 ccm absolutem Äther. Unter Gelbfärbung der Lösung scheidet sich in wenigen Minuten der hellgelbe Niederschlag des Kaliumsalzes des aci-Nitrocyclohexanons aus. Nach vierstündigem Stehen in Eis wird das Salz abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 12 - 15% d. Th. des Rohprodukts. Man löst das Salz in der 7-fachen Menge Eiswasser und läßt unter guter Kühlung 4n-Schwefelsäure zufließen

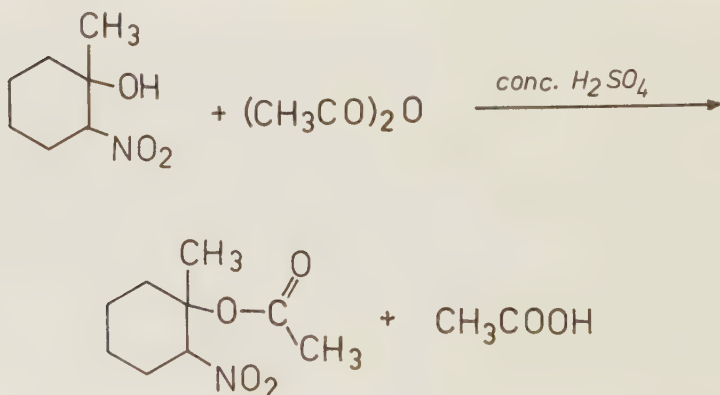
bis zur deutlichen Reaktion auf Kongo. Dabei muß die Gefäßwand dauernd mit einem scharfen Glasstab gerieben werden. Das freie Nitroketon scheidet sich in kaum gefärbten Flocken ab und wird im Exsiccator scharf getrocknet. Man löst in wenig Äther und kristallisiert unter Zusatz von niedrigsiedendem Petroläther um. (Zersetzungspunkt 215°C)

Der Nitroalkohol kann dann in bekannter Weise mit Natriumborhydrid aus dem Keton erhalten werden.

Ein weiterer Versuch, vom Keton zum Cycloalkohol zu gelangen war nicht erfolgreich. Wir setzten aktivierte Ameisensäure als Reduktionsmittel ein, konnten aber auch nach drastischer Verschärfung der Reaktionsbedingungen³⁰⁵⁾ (Erhöhung der Temperatur, dafür kein CuCl -Zusatz) keine Reduktionsprodukte erhalten.

VII. Nitroalkylacetate

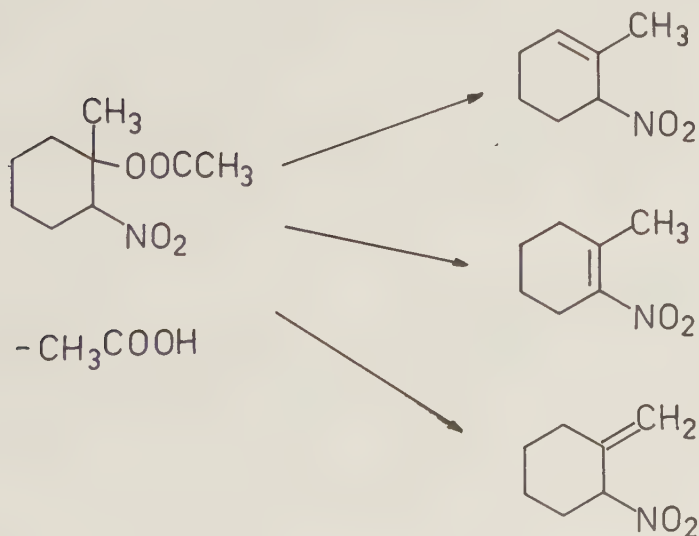
Um in sehr schonender Art und Weise von Nitroalkoholen zu den Olefinen zu gelangen, wählt man den Umweg über ihre Essigsäureester. Diese Acetylierung gelingt mit Acetanhydrid nach einer Vorschrift von H. Shechter und J.W. Shepherd⁵³⁾.



In einen 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 40g (0,25 Mol) des Nitroalkohols zusammen mit 3-4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gegeben. Man erwärmt auf 70° - 80°C und läßt unter heftigem Rühren innerhalb einer halben Stunde 31,7g (0,31 Mol) Acetanhydrid zutropfen. Nachdem die Reaktionslösung noch 1 - 2 Stunden bei gleicher Temperatur gerührt wurde, wird die entstandene Essigsäure im Vakuum abgezogen und der Rest einer fraktionierten Destillation unterworfen. Diese Umsetzung verläuft fast quantitativ.

VIII. Nitroolefine aus Alkylacetaten

Obwohl diese Reaktion unter relativ milden Bedingungen verläuft, erhält man, nach der Auswertung des Reaktionsprodukts anhand eines Gaschromatogramms ein Isomerengemisch. Dies kann zweierlei Gründe haben: Solange verschiedene α -Wasserstoffatome vorhanden sind, kann die Essigsäureabspaltung nach verschiedenen Richtungen verlaufen, wie folgendes Formelschema zeigen soll,



oder aber es setzen hier, nachdem bei der Abspaltung basische Bedingungen herrschen, bereits Isomerisierungsvorgänge ein.

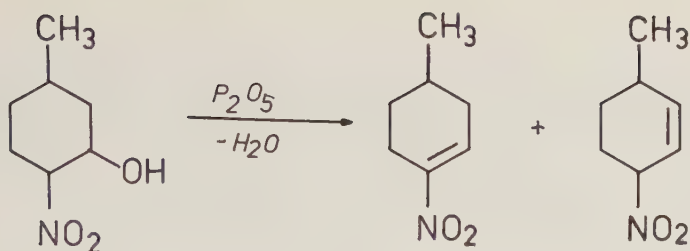
Die Eliminierung erfolgt nach einer Vorschrift von P. Werkhoff²⁵¹⁾, der eine Veröffentlichung von H.B. Hass und Mitarbeitern⁵⁷⁾ zugrunde liegt.

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der mit einem Trockenrohr abgeschlossen ist, werden 100g (0,5 Mol) Nitroalkylacetat, 150 ml absolutes Benzol und 26,5g (0,25 Mol) Natriumcarbonat vorgelegt. Unter starkem Rühren wird nun bis zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung unter starkem Schäumen gelblich färbt. Die Reaktion kann gaschromatographisch verfolgt werden, und die Reaktion gilt als beendet, wenn keine Zunahme der Nitroolefinmenge mehr zu beobachten ist. Die Suspension wird abgekühlt und filtriert. Der Salzzrückstand wird gründlich mit Benzol gewaschen und zusammen mit dem Filtrat mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt, um etwaige Säure zu entfernen. Anschließend wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird im Ölvakuum über eine Vigreux-Kolonnen destilliert.

Variiert wurde diese Vorschrift durch Veränderungen an der Reaktionszeit (Überwachung durch GC) und durch wechselnde Mengen von Natriumcarbonat, da für verschiedene Acetate andere Bedingungen herrschen mußten. Ein tertiäres Acetat zum Beispiel verlangt weniger Na_2CO_3 und kürzere Reaktionszeit als ein sekundäres. Die Ausbeuten lagen zwischen 80 und 85% d. Th.

Nitroolefine aus Nitroalkoholen

Diese Methode der direkten Wasserabspaltung aus Nitroalkoholen soll nur am Rande erwähnt werden, da die Ausbeuten wegen der hohen Zersetzlichkeit der Ausgangs- und Endprodukte sehr gering sind. Nach den vorliegenden Literaturangaben³⁸⁾ entstehen Gemische aus konjugierten und dekonjugierten Nitroolefinen, in denen die letztere Form überwiegen soll.



Ein Gewichtsanteil Nitroalkohol und acht Gewichtsteile Toluol werden in einen 1l-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, gegeben. Unter heftigem Rühren mit einem Magnetstab werden rasch zwei Gewichtsteile Phosphorpentoxid zugefügt und das Toluol zum Sieden erhitzt. Nach dem Einsetzen der Reaktion färbt sich die Lösung unter Entwicklung brauner Dämpfe dunkel. Man hält das Gemisch unter dauerndem Rühren noch mehrere Stunden bei dieser Temperatur. Anschließend wird die inzwischen braun-schwarze Flüssigkeit vom Phosphorpentoxid dekantiert, der Rückstand wird mehrmals mit heißem Toluol ausgeschüttelt und die vereinigten Lösungen vom Toluol befreit. Man destilliert den Rückstand dann wie üblich im Ölvakuum über eine Vigreux-Kolonne.

Ein weiterer Versuch war die Abspaltung des Wassers mit wasserfreier Oxalsäure oder Phtalsäure. Beide Möglichkeiten ergaben wie P_2O_5 unbefriedigende Ergebnisse.

X. Nitroolefine aus Dinitroverbindungen

Nach der Reaktion von Methylcyclohexen mit nitrosen Gasen und der Verarbeitung nach irgendeiner Methode der in Kapitel IV (1 - 5) beschriebenen, nimmt man die Fraktionen, in denen

am Cyclohexanring zwei Gruppen, die Stickstoff enthalten, gebunden sind. Je 40g (etwa 0,25 Mol) der Dinitroverbindungen werden in 250 ccm Äther gelöst und unter Rühren langsam mit 10g (0,25 Mol) Natriumhydroxid in 200 ccm Wasser vermischt. Nachdem man weitere fünf Stunden gerührt hat, wird die wässerige Schicht abgetrennt und mit 50%iger Essigsäure angesäuert, wobei sich ein Öl absondert. Die wässerige Lösung wird mehrmals ausgeäthert, und diese Extrakte werden mit der ursprünglichen Ätherschicht vereinigt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rest einer Wasserdampfdestillation unterworfen, was zu einem hellgelben Öl führt. Die wässerige Phase wird nach Kutscher-Steudel mit Äther extrahiert, dazu gibt man das oben erwähnte Öl und trocknet die Lösung über CaCl_2 . Nach einer Vakuumdestillation erhält man 15g isomerer Nitromethylcyclohexene und etwa drei Gramm unverändertes Dinitromethylcyclohexan.

XI. Darstellung der isomeren Nitroolefine $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$

1-Nitromethylcyclohexen(1) XXXI und Nitromethylencyclohexan I. - Dargestellt wird zunächst nach Lit.²⁹⁾ aus Cyclohexanon mit Nitromethan und als Katalysator Na-Methylat das 1-Methyl-2-nitrocyclohexanol(1) XXVI, eine farblose, im äußerst reinen Zustand in feinen Nadeln kristallisierende Substanz, die bei $68^\circ/0,8$ Torr siedet. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 97°C , sie beginnt bei 70°C zu sublimieren. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 54% d.Th.

Eine zweite Darstellungsmethode aus dem 1-Nitro-1-methyl-2-nitrocyclohexan durch Erhitzen in Methanol bringt eine Ausbeute von bis zu 37% d.Th. bezogen auf den Nitrosit XXVIII. Der Alkohol wird nach Lit.⁵³⁾ in sein Acetat umgewandelt, welches mit bis zu 80%iger Ausbeute als Flüssigkeit erhalten wird, die bei $82^\circ\text{C}/0,8$ Torr siedet.

Das so erhaltene Acetat wird nach Lit.²⁵¹⁾ mit Natriumcarbonat in siedendem Benzol solange behandelt, bis im Reaktionsgemisch anhand des Gaschromatogramms keine Veränderung der Verhältnisse der Peaks mehr auftritt. Man erhält ein Olefingemisch, das zu 41% das Isomere XXXI und zu 59% das Isomere I enthält. Die Gesamtausbeute an Nitroolefinen beträgt beim Siedepunkt $55^{\circ}\text{--}60^{\circ}/1,3$ Torr zwischen 49 und 58% d.Th.

Die beiden Isomeren wurden, da sie destillativ nicht trennbar waren, durch präparative Gaschromatographie getrennt bzw. angereichert. 1-Nitromethylcyclohexen(1) XXXI kann rein erhalten werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren Schmelzpunkt zwischen -33° und -30°C liegt. Es konnte keine tränenreizende Wirkung beobachtet werden. Nitromethylencyclohexan I dagegen konnte auf maximal 82% angereichert werden, da anscheinend beim Durchfluß durch die Säule (154°C) schon Umlagerungsreaktionen stattfanden.

1-Methyl-2-nitrocyclohexen(1) V und 1-Methyl-6-nitrocyclohexen(1) X. - Bei der Synthese nach Lit.⁹⁶⁾ erhält man aus der Reaktion von 1-Methylcyclohexen(1) mit Acetylnitrat ein Gemisch aus 59% dekonjugierter Nitroolefine und 41% 1-Methyl-2-nitrocyclohexanol(1)acetats. Das dekonjugierte Nitroolefingemisch, welches bei $58^{\circ}\text{--}60^{\circ}\text{C}/0,8$ Torr destillativ abgetrennt wurde, besteht nach gaschromatographischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen aus 23,7% 1-Methyl-3-nitrocyclohexen(1) XV und 76,3% 1-Methyl-6-nitrocyclohexen(1) X. Das Acetat wurde, wie oben beschrieben, behandelt und ergab, neben 7% X und 3% XV, 90% 1-Methyl-2-nitrocyclohexen(1) V. Dies wurde gaschromatographisch auf eine Reinheit von 100% gebracht. Es siedet bei $50^{\circ}/0,7$ Torr und erreicht eine Ausbeute bezogen auf Methylcyclohexen von 37% d.Th., bezogen auf sämtliche erhaltene Nitroolefine 41%.

1-Nitro-4-methylcyclohexen(1) IX.- Nach Lit.⁹⁶⁾ läßt man auf 4-Methylcyclohexen(1) Acetylnitrat einwirken. Die Gesamtausbeute, nach Verarbeitung des Acetats (Ausbeute 42% d.Th., Siedepunktsbereich 70° - 100°C/1,3 Torr) wie üblich, betrug 76% d.Th. Davon waren 36% 3-Nitro-5-methylcyclohexen(1) XVII, 37% 1-Nitro-4-methylcyclohexen(1) IX, 18% 1-Nitro-5-methylcyclohexen(1) VIII und 9% 1-Nitro-3-methylcyclohexen(1) VII. Davon konnte das Isomere IX gaschromatographisch gereinigt werden. Der Siedepunkt der Gemische liegt bei 63°C/1,3 Torr.

3-Nitro-6-methylcyclohexen(1) XIX und 3-Nitro-4-methylcyclohexen(1) XIII.- Nach der Kombination 1,3 oder 1,4 aus Abschnitt IV erhält man ein Substanzengemisch, welches den Siedebereich zwischen 100° - 115°C/1,5 Torr hat. Aus diesem Gemisch kann man destillativ die beiden dekonjugierten Nitroolefine anreichern und dann durch präparative Gaschromatographie das Isomere XIX isolieren. Reinheitsgrad 92,7%. Das Isomere XIII kann NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. In größeren Ausbeuten erhält man aber dieses Isomere durch 1,3-Nitroallylumlagerung, worauf wohl auch seine Entstehung bei der Darstellung zurückzuführen ist.

XII. Darstellung dekonjugierter Nitroolefine durch Diensynthese

1,2-Dimethyl-4-nitrocyclohexen(1) XX.- Nach Lit.²⁹⁹⁾ und Vorschrift Vb) erhält man die Verbindung in 72% Ausbeute. Sie hat einen Siedepunkt von 69°C/0,6 Torr und ist bei Raumtemperatur flüssig.

1,2,4-Trimethyl-4-nitrocyclohexen(1) XXI.- Nach Vorschrift Va) entsteht diese Verbindung in nur 20% Ausbeute. Sie konnte nicht kristallin erhalten werden.

1,2,5-Trimethyl-4-nitrocyclohexen(1) XXII.- Diese Verbindung wird ebenfalls nach Vorschrift Va) hergestellt, die Ausbeute betrug allerdings nur 12,5%. Die Substanz war farblos und

kristallin und hatte nach dem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von $34^{\circ} - 35^{\circ}\text{C}$.

1,2,4,5-Tetramethyl-4-nitrocyclohexen(1) XXXIII.- Es entstand aus Dimethylbutadien und 2-Nitrobuten(2) nach Lit.²⁹⁹⁾ und Vorschrift Vb) in 15,5%iger Ausbeute ein gelbliches Öl, welches bei $74^{\circ} - 75^{\circ}\text{C}/0,7$ Torr überdestillierte.

1,2-Dimethyl-4-äthyl-4-nitrocyclohexen(1) XXIV.- Die Verbindung wurde nach Vorschrift Vb) dargestellt. Wir erhielten sie in einer Ausbeute von 40% d.Th. Sie hat einen Siedepunkt von $109^{\circ}/12$ Torr und konnte nicht kristallin erhalten werden (ähnliche Verbindungen werden allerdings auch als Flüssigkeiten beschrieben).

3,6-Dimethyl-5-nitro-(2,2,1)bicyclohepten(2) XXVa.- Nach Vorschrift Vc) und Lit.³⁰⁰⁾³⁰¹⁾ erhält man in einer Ausbeute von 53% d.Th. die Verbindung XXVa. Sie destilliert als farblose Flüssigkeit bei $100^{\circ}\text{C}/11$ Torr und ist bei Raumtemperatur flüssig. Der Schmelzpunkt liegt bei 14°C .

Verbindung XXVb.- Darstellung aus Methylcyclopentadien und 2-Nitrobutanol(3)acetat nach Lit.³⁰²⁾ und Vorschrift Vd) Ausbeute 52% d.Th.; hellgelbes Öl, welches unter 10°C erstarrt und bei $93^{\circ}/18$ Torr seinen Siedepunkt hat.

Verbindung XXVc.- Die Darstellung erfolgt wie bei XXVb, die Ausbeute beträgt 50,9%. Der Siedepunkt liegt bei 18 Torr bei $97^{\circ} - 98^{\circ}\text{C}$; ein genauer Schmelzpunkt, der unter Raumtemperatur liegt, konnte nicht festgestellt werden.

Verbindung XXVd.- Darstellung XXVa, doch eine Diensynthese mit 2-Nitropropen. Ausbeute 27% d.Th.; $107^{\circ} - 110^{\circ}\text{C}$ bei 22 Torr. Die Substanz sublimiert sehr leicht, riecht nach Campher und schmilzt im Röhrchen bei 71°C .

XIII. Darstellung weiterer Nitroverbindungen

1-Nitroso-1-methyl-2-nitrocyclohexan XXVIII.- Darstellung aus N_2O_4 in Äther durch Zugabe von 1-Methylcyclohexen(1) nach Kombination 2,3 des Abschnitts IV. Man erhält in 48%iger

Ausbeute das farblose Dimere des Nitrosit, der sich durch Sublimation über sein Monomeres reinigen läßt. Schmelzpunkt 131°C ; Sublimationsbeginn 90°C . In Lösung und nach längerer Zeit in Substanz entstehen 1-Methyl-2-nitrocyclohexen(1) und 1-Methyl-2-nitrocyclohexanol(1).

1,2-Dinitro-4-methylcyclohexan XXXII.- Entsteht wie der entsprechende Nitrosit bei der Zugabe von 4-Methylcyclohexen(1) zu einer mit N_2O_4 gesättigten Ätherlösung. Es kann nach Vorschrift IV 2,3 vom Gemisch abdestilliert werden. Man erhält eine Ausbeute von 58% d.Th., der Siedepunkt liegt bei $115^{\circ}\text{C}/1,3$ Torr.

1-Methyl-2-nitro-6-nitrosocyclohexen(1) XXXIV.- Diese Verbindung erhält man nach Vorschrift IV 2,5 in höchstens 4% Ausbeute. Sie löst sich in Alkalien und kann, wenn man vorsichtig arbeitet, aus der wässrigen Lösung durch Ansäuern und ausäthern wiedergewonnen werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 107°C .

XIV. Gleichgewichtsuntersuchungen und Umlagerungsreaktionen

Sämtliche Isomerisierungsversuche wurden in 25 ml-Dreihalskolben ausgeführt, die wahlweise mit Thermometer und Rückflußkühler ausgestattet werden konnten. Einer der drei Stutzen war mit einem Silicongummi abgedichtet, durch den mit einer Hamilton-Spritze Katalysatoren wie Triäthylamin und Stickoxide in die vorliegende Lösung oder Substanz gegeben werden konnten. Alle Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt und vor Feuchtigkeit geschützt. Substanzproben konnte man mit einer $5\mu\text{l}$ -GC-Spritze durch den Gummi entnehmen und zur Verfolgung der Reaktion in den Gaschromatographen einspritzen. Die Belegung der Säule garantiert eine sofortige Entfernung des Katalysators, und daher keine weitere katalytisch bedingte Weiterreaktion des eingespritzten Substanzgemisches.

XV. ElementaranalysenTABELLE 10 ELEMENTARANALYSEN DER NITROOLEFINE $C_7H_{11}NO_2$

Verbindung	Ber.	C 59,57	H 7,81	N 9,94
I	Gef.	59,44	7,99	9,84
II	Gef.	59,59	8,10	9,90
V	Gef.	59,66	7,76	10,02
VI	Gef.	59,16	7,16	9,72
VIII	Gef.	60,97	8,01	9,22
IX	Gef.	59,61	7,74	9,78
XXXI	Gef.	59,16	7,16	9,72
X	Gef.	59,67	7,79	9,97
XIII	Gef.	59,64	7,90	10,05
XV	Gef.	59,86	7,75	9,70
XVII	Gef.	59,76	7,95	10,30
XIX	Gef.	59,56	7,86	9,77

TABELLE 11 ELEMENTARANALYSEN VON NITROOLEFINEN,
HERGESTELLT DURCH DIENSYNTHESEN

Verbindung		C	H	N
XXII	Ber.	63,90	8,85	8,26
	Gef.	63,24	8,75	7,75
XXIII	Ber.	65,57	9,29	7,65
	Gef.	65,96	9,35	7,28

Verbindung		C	H	N
XXIV	Ber.	65,57	9,29	7,65
	Gef.	65,82	9,32	8,78
XXV b	Ber.	66,3	8,29	7,73
	Gef.	66,18	8,27	7,38
XXV c	Ber.	66,3	8,29	7,73
	Gef.	65,77	8,37	7,48
XXV d	Ber.	64,67	7,78	8,38
	Gef.	64,94	7,67	8,32

TABELLE 12 ELEMENTARANALYSEN VON DINITROVERBINDUNGEN

Verbindung		C	H	N
XXVIII	Ber.	48,83	6,98	16,28
	Gef.	48,98	6,86	15,92
XXXIV	Ber.	49,41	5,88	16,47
	Gef.	49,42	5,70	16,19
XXXII	Ber.	44,68	6,38	14,89
	Gef.	44,60	6,30	14,45
XXVI	Ber.	52,83	8,17	8,80
	Gef.	52,54	8,08	8,54
	Ber.	56,24	4,17	14,58
	Gef.	57,15	4,29	13,77

XVI. Literaturverzeichnis

- 1) L. Haitinger, Liebigs Ann. Chem. 193, 366 (1878)
L. Haitinger, Mh. Chem. 2, 287 (1881)
- 2) Y.V. Baskov u. V.V. Perekalin, Zh. Organ. Khim. 1,
236 (1965); C.A. 62, 16034 h (1965)
- 3) L. Henry, Bull. acad. roy. Bel. 34, 547 (1898)
L. Henry, C. 69 I, 193 (1898)
- 4) R. Schiff, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1141 (1874)
- 5) V. Meyer u. P. Askenasy, Ber. dtsch. chem. Ges. 25,
1701 (1892)
- 6) L. Henry, Bull. Soc. chim. France 13, 999 (1895)
- 7) O. von Schickh, Angew. Chemie 62, 547 (1950)
- 8) J.F. Bourland u. H.B. Hass, J. org. Chemistry 12,
704 (1947)
- 9) J. Boileau, Bull. Soc. chim. France 1954, 758
- 10) S. Kambe u. H. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Yap. 41(6),
1444 (1968)
- 11) M.J. Astle u. F.P. Abbott, J. org. Chemistry 21,
1228 (1956)
- 12) C.J. Schmidle u. R.C. Mansfield, Ind. Eng. Chem. 44,
1388 (1952)
- 13) B.M. Vanderbilt u. H.B. Hass, Ind. Eng. Chem. 32,
34 (1940)
- 14) C.A. Sprang u. E.F. Degering, J. Amer. chem. Soc. 64,
1063 (1942)
- 15) M.M. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 298 (1904)
- 16) E. Schmidt, A. Ascherl u. L. Mayer, Ber. dtsch. chem. Ges.
58, 2430 (1925)
- 17) D.V. Nightingale, S. Miki, D.N. Heintz u. D.A. Reich,
J. org. Chemistry 28, 642 (1963)
- 18) H.B. Hass u. E.F. Riley, Chem. Reviews 32, 406 (1943)
- 19) G. Hesse u. M. Maurer, Liebigs Ann. Chem. 658, 21 (1962)
- 20) C.B. Gairaud u. G.R. Lappin, J. org. Chemistry 18, 1 (1953)

- 21) L.F. Fieser u. W.H. Daudt, J. Amer. chem. Soc. 68,
2248 (1946)
- 22) L.F. Fieser u. M. Gates, J. Amer. chem. Soc. 68,
2249 (1946)
- 23) H. Feuer, A.T. Nielsen u. C.E. Colwell, Tetrahedron 19,
Suppl. 1, 57 (1963)
- 24) C.D. Hurd u. M.E. Nilson, J. org. Chemistry 20, 927 (1955)
- 25) H.B. Fraser u. G.A.R. Kon, J. chem. Soc. (London)
1934, 604
- 26) A. Lambert u. A. Lowe, J. chem. Soc. (London) 1947, 1517
- 27) C.A. Grob u. W. von Tschärner, Helv. chim. Acta 33,
1070 (1950)
- 28) H.J. Dauben, H.J. Ringold, R.H. Wade u. A.G. Anderson,
J. Amer. chem. Soc. 73, 2359 (1951)
- 29) F.F. Blicke, U.S. 2, 846,474, Aug. 5, 1958; C.A. 53,
2120 f (1959)
- 30) T.F. Wood u. R.J. Cadorn, J. Amer. chem. Soc. 73,
5504 (1951)
- 31) F.F. Blicke, N.J. Doorenbos u. R.H. Cox, J. Amer. chem.
Soc. 74, 2924 (1952)
- 32) D.V. Nightingale, F.B. Erickson u. N.C. Knight, J. org.
Chemistry 15, 782 (1950)
- 33) D.V. Nightingale, F.B. Erickson u. J.M. Shackelford,
J. org. Chemistry 17, 1005 (1952)
- 34) D.V. Nightingale, D.A. Reich u. F.B. Erickson, J. org.
Chemistry 23, 236 (1958)
- 35) J. Knobloch, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1970
- 36) J.F. Bourland u. H.B. Hass, J. org. Chemistry 12, 704 (1947)
- 37) J. Boileau, Bull. Soc. chim. France 1954, 758
- 38) N. Levy, C.W. Scaife u. A.E. Wilder - Smith, J. chem.
Soc. (London) 1948, 52
- 39) H. Cerf de Mauny, Bull. Soc. chim. France 7, 133 (1940)
- 40) J.B. Tindall, Ind. Eng. Chem. 33, 65 (1941)

- 41) M. Pauwels, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 27 (1898)
- 42) M.A. Shaw, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 50 (1898)
- 43) H. Feuer u. S. Markofsky, J. org. Chemistry 29, 929 (1964)
- 44) E. Schmidt, G. Rutz u. M. Trénel, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 472 (1928)
- 45) V.I. Burmistrov u. E.V. Chirkunov, U.S.S.R. 154,253, July 24, 1963; C.A. 60, 2759 c (1964) und C.A. 61, 14512 g (1964)
- 46) T.M. Khannanov, L.M. Kozlov u. V.I. Burmistrov, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 1959, No. 26, 59; C.A. 54, 24345 c (1960)
- 47) G.D. Buckley u. C.W. Scaife, Brit. 595,282, Dec. 31, 1947; C.A. 42, 3773 b (1948)
- 48) M. Masaki u. M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1808 (1962)
- 49) V.I. Burmistrov, L.M. Kozlov u. T.M. Khannanov, U.S.S.R. 143,787, Jan. 27, 1962; C.A. 57, 11020 a (1962)
- 50) V.P. Tsybasov u. V.F. Petrovich, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 5, 942 (1962); C.A. 59, 3756 h (1963)
- 51) D. Nightingale u. J.R. Janes, J. Amer. chem. Soc. 66, 352 (1944)
- 52) B.M. Vanderbilt u. H.B. Hass, Ind. Eng. Chem. 32, 34 (1940)
- 53) H. Shechter u. J.W. Shepherd, J. Amer. chem. Soc. 76, 3617 (1954)
- 54) E. Schmidt u. G. Rutz, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2142 (1928)
- 55) A.T. Blomquist, W.J. Tapp u. J.R. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 67, 1519 (1945)
- 56) H. Hopff u. M. Capaul, Helv. chim. Acta 43, 1898 (1960)
- 57) H.B. Hass, A.G. Susie u. R.L. Heider, J. org. Chemistry 15, 8 (1950)
- 58) N.E. Drake u. A.B. Ross, J. org. Chemistry 23, 717 (1958)
- 59) M.H. Gold, J. Amer. chem. Soc. 68, 2544 (1946)
- 60) M.H. Gold, U.S. 2,414,594, Jan. 21, 1947; C.A. 41, 4166 f

- 61) L.M. Kozlov, E.F. Fink u. G.B. Liorber, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 23, 148 (1957); C.A. 52, 8933 i (1958)
- 62) G.A. Bonetti, J.J. Gavigan, H.O. Hansen u. R. Rosenthal, U.A. 3,240,823, March 15, 1966; C.A. 64, 19445 e (1966)
- 63) G.B. Bachmann, L.M. Addison, J.V. Hewett, L. Kohn u. A. Millikan, J. org. Chem. 17, 906 (1952)
- 64) N. Kornblum, H.D. Larson, R.K. Blackwood, D.D. Mooberry, E.P. Oliveto u. G.E. Graham, Chem. & Ind. (London), 1955; J. Amer. chem. Soc. 78, 1497 (1956)
- 65) N. Kornblum u. R.K. Blackwood, Org. Syntheses 37, 44 (1957)
- 66) N. Kornblum, R.K. Blackwood u. J.W. Powers, J. Amer. chem. Soc. 79, 2507 (1957)
- 67) N. Kornblum, R.A. Smiley, H.E. Ungnade, A.M. White, B. Taub u. S.A. Herbert, J. Amer. chem. Soc. 77, 5528 (1955)
- 68) A. Bowers u. H.J. Ringold, J. Amer. chem. Soc. 81, 3710 (1959)
- 69) W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 5528 (1957)
- 70) W.D. Emmons u. A.S. Pagano, J. Amer. chem. Soc. 77, 4557 (1955)
- 71) D.C. Iffland u. G.X. Criner, J. Amer. chem. Soc. 75, 4047 (1953)
- 72) D.C. Iffland, G.X. Criner, M. Koral, F.J. Lotspeich, Z.B. Papanastassion u. S.M. White, J. Amer. chem. Soc. 75, 4044 (1953)
- 73) D.C. Iffland u. T. Yen, J. Amer. chem. Soc. 76, 4083 (1954)
- 74) J.W. Powers, Ph.D. Thesis. Purdue University, 1957
- 75) J.R. Bull, Sir Ewart R.H. Jones u. G.D. Meakins, J. chem. Soc. 1965, 2601
- 76) H. Wieland, P. Garbsch u. J.J. Chavan, Liebigs Ann. Chem. 461, 295 (1928)
- 77) H. Feuer u. P.M. Pivawer, J. org. Chem. 31, 3152 (1966)
- 78) H. Feuer, J.W. Shepherd u. C. Savides, J. Amer. chem. Soc. 78, 4364 (1956)
- 79) R.L. Shriner u. E.A. Parker, J. Amer. chem. Soc. 55, 766 (1933)
- 80) W. Wislicenus u. M. Waldmüller, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3334 (1908)
- 81) L.F. Fieser, Experiments in Organic Chemistry, 3rd ed., pp 127-128, Heath, Boston, 1955

- 82) G. Wanag u. A. Lode, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1267 (1938)
- 83) C.E. Anagnostopoulos u. L.F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 76, 532 (1954)
- 84) T.E. Stevens u. W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 6009 (1957)
- 85) A.A. Griswold u. P.S. Starcher, J. org. Chem. 31, 357 (1966)
- 86) L. Birchenbach, J. Goubeau u. E. Berninger, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1339 (1932)
- 87) J.E. Kropp, A. Hassner u. G.J. Kent, Chem. Comm. 1968, 906
- 88) U.E. Diner, Chem. Comm. 1970, 333
- 89) G.B. Bachmann u. T. Hokama, J. Org. Chem. 25, 178 (1960)
- 90) C.C. Price u. C.A. Sears, J. Amer. chem. Soc. 75, 3275 (1953)
- 91) E. Simon, Liebigs Ann. Chem. 31, 269 (1839)
- 92) H. Wieland u. E. Sakellarios, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 201, (1920)
- 93) A. Michael u. G.H. Carlson, J. Org. chem. 5, 14 (1940)
- 94) A. Hassner, J.E. Kropp u. G.J. Kent, J. org. Chem. 34, 2628 (1969)
- 95) H. Shechter, F. Conrad, A.L. Daulton u. R.B. Kaplan J. Amer. chem. Soc. 74, 3052 (1952)
- 96) F.G. Bordwell u. E.W. Garbisch, J. Amer. chem. Soc. 82, 3588 (1960)
- 97) F.G. Bordwell u. E.W. Garbisch, J. org. Chem. 28, 1765 (1963)
- 98) T.R. Govindachari, K. Nagarajan u. V.N. Sundarajan Tetrahedron 15, 60 (1961)
- 99) P. Lipp, Liebigs Ann. Chem. 399, 241 (1913)
- 100) J.L. Riebsomer, Chem. Reviews 36, 157 (1945)
- 101) N. Levy u. C.W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1946, 1093, 1100
N. Levy, C.W. Scaife u. A.E. Wilder - Smith, J. chem. Soc. (London) 1946, 1096
- 102) H. Baldock, N. Levy u. C.W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1949, 2627
- 103) G.A. Bonetti, C.B. De Savigny, C. Michalski u. R. Rosenthal, J. org. Chemistry 33, 237 (1968)
- 104) J.C.D. Brand u. I.D.R. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1958, 629

- 105) W.K. Seifert, J. org. Chemistry 28, 125 (1963)
- 106) T.E. Stevens u. W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 79, 6009 (1957)
- 107) G.D. Buckley u. C.W. Scaife, J. chem. Soc. (London) 1947, 1471
- 108) H.G. Padeken, O. von Schickh u. A. Segnitz, Houben-Weyl 10/1, S. 388
- 109) K. Alder, H.F. Rickert u. E. Windemuth, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2451 (1938)
- 110) R.B. Kaplan u. H. Shechter, J. Org. Chem. 26, 982 (1961)
- 111) A.A. Dudinskaya, G.A. Shvekhgeimer, S.S. Novikov u. V.I. Slovetkii, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. 1961, 182, C.A. 55, 18559 e, (1961)
- 112) W.C. Wildman u. D.R. Sanders, J. org. Chem. 19, 381 (1954)
- 113) W.E. Noland u. L.R. Smith, J. Amer. chem. Soc. 82, 2021 (1960)
- 114) W.E. Noland, H.J. Freeman u. M.S. Baker, J. Amer. chem. Soc. 78, 188 (1956)
- 115) N.L. Drake u. A.B. Ross, J. Org. chem. 23, 794 (1958)
- 116) C.F.H. Allen u. A. Bell, J. Amer. chem. Soc. 61, 521 (1939)
- 117) A.A. Dudinskaya, G.A. Shvekhgeimer u. S.S. Novikov Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1961, 522; C.A. 55, 24599 o (1961)
- 118) E.G. Kataev u. P.S. Matveeva, Zhur. Obshchei Khim. 23, 405 (1953) C.A. 48, 3272 d (1954)
- 119) H.M. Teeter, M.J. Danzig u. J.C. Cowan, U.S. 2, 901, 495, Aug. 25, 1959; C.A. 54, 5511 g (1960)
- 120) A. Lambert, C.W. Scaife u. A.E. Wilder-Smith, J. chem. Soc. (London) 1947, 1474
- 121) A.V. Topchiev u. E.L. Fantalova, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 132, 628 (1960); C.A. 54, 24476 gh (1960)
- 122) Y. Ishibiki, Nippon Kagaku Zasshi 81, 804 (1960); C.A. 56, 9957 d (1962)
- 123) S.F. Reed u. M. Lustig, J. org. Chemistry 34, 1338 (1969)
- 124) A. Lambert, Brit. 584, 792, Jan. 23, 1947; C.A. 41, 5144 a (1947)

- 125) C.T. Bahner, J. Tenn. Acad. Sci. 23, 281 (1948); C.A. 43, 1716 c (1949)
- 126) R.L. Heath u. A. Lambert, J. chem. Soc. (London) 1947, 1477
- 127) R.L. Heath u. A. Lambert, Brit. 584, 793, Jan. 23, 1947; C.A. 41, 5142 f (1947)
- 128) A. Lambert u. M.A. Piggott, Brit. 584, 789, Jan. 23, 1947; C.A. 41, 5143 d (1947)
- 129) R.L. Heath u. M.A. Piggott, J. chem. Soc. (London) 1947, 1481
- 130) R.L. Heath u. J.D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1485 u. 1486
- 131) P.A.S. Smith, "Open Chain Nitrogen Compounds", Vol. II W.A. Benjamin, Inc. New York - Amsterdam 1965
- 132) Henry Feuer, "The Chemistry of the nitro and nitroso groups" Interscience Publishers, New York - London - Sidney - Toronto 1961
- 133) C.T. Bahner, U.S. 2, 527, 292, Oct. 24, 1950; C.A. 45, 9074 f (1951)
- 134) V. Jäger, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1970
- 135) M.E. Kuehne u. L. Foley, J. org. Chemistry 30, 4280 (1965)
- 136) A. Risaliti, S. Fatutta, M. Forchiassin u. E. Valentin, Tetrahedron Letters 1966, 1821
- 137) H. Feuer, A. Hirschfeld u. E.D. Bergmann, Tetrahedron 24, 1187 (1968)
- 138) A. Risaliti, M. Forchiassin u. E. Valentin, Tetrahedron 24, 1889 (1968)
- 139) H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961)
- 140) A.T. Nielsen u. T.G. Archibald, Tetrahedron 25, 2393 (1969)
- 141) H. Feuer u. R. Miller, J. org. Chemistry 26, 1348 (1961)
- 142) H. Stetter u. K. Hoehne, Chem. Ber. 91, 1344 (1958)
- 143) A. Dornow u. A. Müller, Chem. Ber. 93, 32 (1960)
- 144) O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. 332, 305 (1904)
- 145) D. Nightingale u. J.R. Janes, J. Amer. chem. Soc. 66, 352 (1944)
- 146) Y. Misaka, T. Mizutani, M. Sekido u. Sh. Ugeo, Chem. Comm. 1967, 1258

- 147) R.V. Heinzelmann, M. Tishler u. H.L. Slates, Org. Syntheses, Coll. Vol. 4,
- 148) H. Shechter, D.E. Ley u. E.B. Roberson, J. Amer. chem. Soc. 78, 4984 (1956)
- 149) R.T. Gilsdorf u. F.F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 72, 4327 (1950)
- 150) R.T. Gilsdorf u. F.F. Nord, J. Amer. chem. Soc. 74, 1837 (1952)
- 151) H. Cerf de Mauny, Bull. soc. chim. France 7, 133 (1940)
- 152) J.C. Snowdon u. M.O.L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 69, 1048 (1947)
- 153) A. Sonn u. A. Schellenberg, Chem. Ber. 50, 1513 (1947)
- 154) E.P. Kohler u. N.L. Drake, J. Amer. chem. Soc. 45, 1281 (1923)
- 155) C.D. Hurd, U.S. 2, 483, 201, Sept. 27, 1949; C.A. 44, 658 c (1950)
- 156) K. Alder, H.F. Rickert u. E. Windemuth, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 2451 (1938)
- 157) H.E. Zimmermann u. T.E. Nevins, J. Amer. chem. Soc. 79, 6559 (1957)
- 158) C. Michalski u. G.A. Bonetti, U.S. 3, 297, 769, Jan. 10, 1967; C.A. 66, 46091 w (1967)
- 159) W.K. Seifert u. P.C. Condit, J. org. Chemistry 28, 265 (1963)
- 160) J. Wiemann u. O. Couvert, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci. 258, 4285 (1964)
- 161) A. Dornow, H.D. Jordan u. A. Müller, Chem. Ber. 94, 67 (1961)
- 162) J.B. Tindall, U.S. 2, 636, 901, Apr. 28, 1953; C.A. 48, 2771 f (1954)
- 163) G.A. Bonetti u. C.B. de Savigny, U.S. 3, 226, 442, Dec. 28, 1965
- 164) G.A. Shvekhgeimer u. A.P. Kryuchkova, Zh. Obshch. Khim. 36, 2176 (1966); C.A. 66, 76062 e (1967)
- 165) A. Berndt, Angew. Chemie 79, 240 (1967)
- 166) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
- 167) A. Berndt, Tetrahedron Letters 1970, 177
- 168) A. Berndt, Angew. Chemie 80, 666 (1968)

- 169) A. Berndt, Tetrahedron Letter 1970, 173
- 170) J. Asunskis u. H. Shechter, J. org. Chemistry 33, 1164 (1968)
- 171) A. Lambert, J.D. Rose u. B.C.L. Weedon, J. chem. Soc. (London) 1949, 42
- 172) C.D. Hurd, M.E. Nilson u. D.M. Wikholm, J. Amer. chem. Soc. 72, 4697 (1950)
- 173) W.E. Noland u. Ph.J. Hartmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 3227 (1954)
- 174) W.E. Noland, G.M. Christensen, G.L. Sauer u. G.G.S. Dutton, J. Amer. chem. Soc. 77, 456 (1955)
- 175) G.B. Bachmann u. D.E. Welton, J. org. Chemistry 12, 208 (1947)
- 176) W.E. Parham u. W.R. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 76, 935 (1954)
- 177) W.E. Parham, H.G. Braxton u. P.R. O'Connor, J. org. Chemistry 26, 1805 (1951)
- 178) W.E. Parham u. J.L. Bleasdale, J. Amer. chem. Soc. 73, 4664 (1951)
- 179) F. Boberg u. G.R. Schultze, Chem. Ber. 90, 1215 (1957)
- 180) F. Boberg u. A. Kieso, Liebigs Ann. Chem. 626, 71 (1959)
- 181) H. Stetter u. K. Hoehne, Chem. Ber. 91, 1344 (1958)
- 182) M.O. Larson, T.C. Ooi, A.K.Q. Siu, K.H. Hollenbeak u. F.L. Cue, Tetrahedron 25, 4005 (1969)
- 183) Th. Severin u. M.J. Böhme, Chem. Ber. 101, 2925 (1968)
- 184) Th. Severin, P. Adhikary u. I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1325 (1969)
- 185) Th. Severin u. I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1707 (1969)
- 186) J.P. Freeman u. W.D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 78, 3405 (1956)
- 187) F.W. Lichtenthaler u. N. Majer, Tetrahedron Letters 1969, 411
- 188) K. Klager, J. org. Chemistry 20, 650 (1955)
- 189) V.V. Perekalin u. A.S. Polyanskaya, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 112, 441 (1957); C.A. 51, 13866 b (1957)
- 190) V.V. Perekalin u. A.S. Polyanskaya, Zhur. Obshchei Khim. 27, 1933 (1957); C.A. 52, 5410 d (1958)
- 191) V.V. Perekalin u. O.M. Lerner, Zhur. Priklad. Khim. 29, 1610 (1956); C.A. 51, 2595 g (1957)

- 192) V.E. Volynskii, V.V. Perekalin u. A.S. Sopova, Zh. Org. Khim. 3, 1345 (1967); C.A. 67, 99358 r (1967)
- 193) V.A. Kon'kova u. V.V. Perekalin, Zhur. Priklad. Khim. 32, 1178 (1959); C.A. 53, 17139 i (1959)
- 194) H. Newman u. R.B. Angier, Chem. Comm. 1969, 369
- 195) U. Dutt, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968
- 196) V.V. Perekalin, V.E. Volynskii u. A.S. Sapova, Zh. Org. Khim. 1968, 718; C.A. 69, 2666 v (1968)
- 197) S.S. Novikov, I.S. Korsakova u. K.K. Babievskii, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1959, 1480 u. 1847; C.A. 54, 1283 i u. 8599 g (1960)
- 199) M.B. Frankel u. K. Klager, J. org. Chemistry 23, 494 (1958)
- 200) L.M. Kozlov, N.E. Grigor'eva u. L.N. Strizhova, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 9, 591 (1966); C.A. 66, 54986 g (1967)
- 201) A.L. Bluhm u. J. Weinstein, J. Amer. chem. Soc. 87, 5511 (1965)
- 202) J.A. Sousa, J. Weinstein u. A.L. Bluhm, J. org. Chemistry 34, 3320 (1969)
- 203) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon u. R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 295
- 204) Z. Eckstein, Roczniki Chem. 28, 43 (1954); C.A. 49, 8826 b (1955)
- 205) O.L. Chapman, P.G. Cleveland u. E.D. Hoganson, Chem. Comm. 1966, 101
- 206) G.B. Howarth, D.G. Lance, W.A. Szarek u. J.K.N. Jones, Chem. Comm. 1968, 1349
- 207) G.D. Buckley, R.L. Heath u. J.D. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1500
- 208) G.D. Buckley u. R.L. Heath, Brit. 582, 966 Dec. 3, 1946; C.A. 41, 5891 h (1947)
- 209) M.H. Gold, U.S. 2, 510, 282, June 6, 1950; C.A. 45, 2015 f (1951)
- 210) L.F. Cason u. C.C. Wander, J. Amer. chem. Soc. 73, 142 (1951)
- 211) C.T. Bahner, U.S. 2, 426, 158, Aug. 26, 1947; C.A. 41, 7410 e (1947)

- 212) C.T. Bahner, U.S. 2, 431, 451, Nov. 25, 1947; C.A. 42, 2615 i (1948)
- 213) F. Boberg u. G.R. Schultze, Chem. Ber. 88, 74 (1955)
- 214) W.B. Deichman, W.E. MacDonald, K.F. Lampe, J. Dressler u. W.A.D. Anderson, Ind. Med. Surg. 34, 800 (1965); C.A. 64, 4153 d (1966)
- 215) W.B. Deichmann, M.L. Keplinger u. G.E. Lanier, A.M.A. Arch. Ind. Health 18, 312 (1958); C.A. 53, 1591 b (1959)
- 216) S.D. Murphy, C.E. Ulrich u. J.K. Leng, Toxicol. Appl. Pharmacol. 5, 319 (1963); C.A. 59, 6889 g (1963)
- 217) A.S. Josephson, J. Immunol. 96, 699 (1966); C.A. 64, 20399 h (1966)
- 218) M. Koremura, H. Oku, T. Shono u. T. Nakanishi, Takamine Kenkyusho Nempo 13, 198 - 236 (1961); C.A. 57, 16450 e (1962)
- 219) F.C. Bocobo, A.C. Curtis, W.D. Block, E.R. Harrell, E.E. Evans u. R.P. Haines, Antibiotics u. Chemotherapy 6, 385 (1956); C.A. 50, 14863 a (1956)
- 220) G.S. Sidhu, P.B. Sattur u. S.J. Hasan, J. Sci. Ind. Research 19 C, 38 (1960); C.A. 55, 15381 c (1961)
- 221) K.F. Lampe, T.J. Mende u. A.P. Mills, J. chem. Eng. Data 7, 85 (1962); C.A. 57, 8413 i (1962)
- 222) A.P. Mills u. K.F. Lampe, J. chem. Eng. Data 11, 599 (1966); C.A. 66, 5910 u (1967)
- 223) H. Calus, Z. Eckstein, W. Sobotka u. T. Urbanski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. 9, 725 (1961); C.A. 60, 5350 d (1964)
- 224) M. Masui u. H. Sayo, Pharm. Bull (Tokyo) 4, 332 (1956); C.A. 51, 9370 a (1957)
- 225) R.C. Sovish u. W. Boettcher, J. Polymer. Sci. Pt.A. 2, 5247 (1964); C.A. 62, 5346 d (1965)
- 226) A.V. Topchief, V.P. Alaniya u. M.F. Vagin, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 151, 350 (1963); C.A. 59, 8878 gh (1963)
- 227) H.B. Hass, A.G. Susie u. R.L. Heider, J. org. Chemistry 15, 8 (1950)

- 228) E.J. Corey u. G.H. Posner, J. Amer. chem. Soc. 89, 3911 (1967)
- 229) H.J. Dauben, H.J. Ringold, R.H. Wade u. A.G. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 73, 2359 (1951)
- 230) N. Schön, Dissertation Universität Marburg 1959
- 231) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961)
- 232) G. Hesse u. V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 740, 79 (1970)
- 233) V. Jäger, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 234) P. Schagerl, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 235) G. Hesse, R. Hatz u. H. König, Liebigs Ann. Chem. 709, 79 (1967)
- 236) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, New York 1965, S. 176
- 237) C. Cerceau, M. Laroche, A. Pazdzerski u. B. Blouri, Bull. Soc. chim. France 1969, 921
- 238) R. Maurel, M. Guisnet u. L. Bove, Bull. Soc. chim. France, 1969, 1975
- 239) J. Wolinsky, R.W. Novak u. K.L. Erickson, J. org. Chemistry 34, 490 (1969)
- 240) M. Blanchard, J. Bonné u. J.C. Delgrange, Bull. Soc. chim. France 1969, 1706
- 241) D.E. O'Conner u. W.I. Lyness, J. Amer. chem. Soc. 86, 3840 (1964)
- 242) D.J. Burton u. F.E. Herkes, J. org. Chemistry 33, 1854 (1968)
- 243) M. Revière u. A. Lattes, Bull. Soc. chim. France 1968, 4430
- 244) C.C. Price u. W.H. Snyder, Tetrahedron Letters 1962, 69
- 245) R. Damico, J. org. Chemistry 33, 1550 (1968)
- 246) M. Gaudry u. A. Marquet, Bull. Soc. chim. France 1969, 4178
- 247) Y. Mialhe u. R. Vessière, Bull. Soc. chim. France 1968, 4181
- 248) J. Sauer u. H. Prahl, Chem. Ber. 102, 1917 (1969)
- 249) M. Bourillot, R. Rostaing u. G. Descotes, Compt. Rend. hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C. 262, 1080 (1966)
- 250) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pingeon u. R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 290

- 251) P. Werkhoff, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1971
- 252) R.H. DeWolfe u. W.G. Young, Chem. Reviews 56, 753 - 901 (1956)
- 253) D. Semenov, C.H. Shih u. W.G. Young, J. Amer. chem. Soc. 80, 5472 (1958)
- 254) A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. 278, 88 (1894)
- 255) H. Wieland u. E. Blümich, Liebigs Ann. Chem. 424, 75 (1921)
- 256) H. Bloomfield u. J. Jeffrey, J. 1944, 120
- 257) G. Hesse, Chromatographisches Praktikum, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1968, S. 179
- 258) R. Kaiser, Chromatographie in der Gasphase IV, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim 1965, S. 118
- 259) E. Cremer u. R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 (1951)
- 260) E. Cremer u. L. Roselins, Angew. Chemie 70, 42 (1958)
- 261) M. Pestemer, Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1964
- 262) G. Hesse u. P. Werkhoff, Liebigs Ann. Chem. 740, 91 (1970)
- 263) N.A. Sokolov u. V.P. Alaniya, Zh. Prikl. Spektrosk. 8, 348 (1968) C.A. 69, 6674 (1968)
- 264) K.R. Loos, U.P. Wild u. M.H. Günthard, Spektrochimica Acta 25a, 275 (1969)
- 265) E.A. Braude, E.R.H. Jones u. G.G. Rose, J. chem. Soc. (London) 1947, 1104
- 266) M. Montagne u. P. Arnaud, Compt. Rend. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 254, 4001 (1962)
- 267) V. Jäger, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1969
- 268) H.C. Brown, J.H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954)
- 269) R.B. Turner u. R.H. Garner, J. Amer. chem. Soc. 80, 1424 (1958)
- 270) A.C. Cope, D. Ambros, E. Ciganek, C.F. Howell u. Z. Jacura, J. Amer. chem. Soc. 82, 1750 (1960)
- 271) B.R. Fleck, J. org. Chemistry 22, 439 (1957)

- 272) H.C. Brown, J. org. Chemistry 22, 439 (1957)
- 273) O.H. Wheeler, Chem. and Ind. 1954, 900
- 274) C.A. Grob u. J.A. Rumpf, Helv. Chim. Acta 37, 1479 (1954)
- 275) G. Baddeley, Ann. Repts. on Progr. Chem. 51, 171 (1954)
- 276) N.H. Cromwell, H.H. Eby u. D.B. Capps, J. Amer. chem. Soc. 73, 1224 (1951)
- 277) G. Descotes, Y. Bahurel, M. Bourillot, G. Pigeon u. R. Rostaing, Bull. Soc. chim. France 1970, 282
- 278) R.N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1953, 2525
- 279) N.B. Colthup, L.H. Daly u. S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press New York and London 1964
- 280) C.N.R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press New York and London 1963
- 281) L.J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen Co. LTD (London) 1954
- 282) W.L.F. Armarego, J. chem. Soc. (London) 1969, 986
- 283) Y.V. Baskov, T. Urbanski, M. Witanowski u. L. Stefaniak, Tetrahedron 20, 1519 (1964)
- 284) H.J. Fröhlin, K.R. Loos u. H.H. Günthard, Helv. chim. Acta 51, 1593 (1968)
- 285) C. Pascual, J. Meier u. W. Simon, Helv. chim. Acta 49, 164 (1966)
- 286) U.E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon u. S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969)
- 287) E.A. Braude u. J.A. Coles, J. chem. Soc. (London) 1950, 2014
- 288) E.A. Braude u. W.F. Forbes, J. chem. Soc. (London) 1951, 1755
- 289) C.A. Burkhard u. J.F. Brown, J. org. Chemistry 29, 2235 (1964)
- 290) F.I. Carroll, J.D. White u. M.E. Wall, J. org. Chemistry 28, 1240 (1963)
- 291) L.M. Kozlov, E.F. Fink u. G.B. Liorber, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 23, 148-160 (1957)
C.A. 52, 8933 i (1958)
- 292) F.F. Blicke, U.S. 2, 846, 474, Aug. 5 (1958) C.A. 53, 2120 f (1959)

- 293) G.V. Shemshurenko u. V.I. Burmistrov, Zh. Prikl. Khim 36, 431 (1963) C.A. 59, 3785 g (1963)
- 294) V.I. Burmistrov, L.M. Kozlov u. T.M. Khannanov, U.S.S.R. 116, 810, Jan. 19, 1959; C.A. 53, 17926 g (1959)
- 295) L.M. Kozlov, V.I. Burmistrov u. T.M. Khannanov, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S.M. Kirova 1959, No 26, 63 C.A. 55, 415 d (1961)
- 296) M. Schlosser u. K.F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967)
- 297) J.F. Brown, J. Amer. chem. Soc. 77, 6341 (1955)
- 298) C.A. Burkhard u. J.F. Brown, U.S. 2, 867, 669 Jan. 6, 1959 C.A. 53, 11225 df (1959)
- 299) D.V. Nightingale, M. Maienthal u. J.A. Gallagher, J. Amer. chem. Soc. 75, 4852 (1953)
- 300) W.E. Noland, u. R.E. Bambury, J. Amer. chem. Soc. 77, 6386 (1955)
- 301) J.D. Roberts, C.C. Lee u. W.H. Saunders, J. Amer. chem. Soc. 76, 4501 (1954)
- 302) H. Feuer, R. Miller u. C.B. Lawyer, J. org. Chemistry 26, 1357 (1961)
- 303) T. Severin u. M. Adam, Chem. Ber. 96', 448 (1963)
- 304) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 9. Auflage S. 430, Berlin 1969
- 305) K. Wagner, Angew. Chemie 82, 73 (1970)
- 306) G.F. Bloomfield u. G.A. Jeffrey, J. chem. Soc. 1944, 120
- 307) T.R. Govindachari, K. Nagarajan, B.R. Pai u. N. Arumugam, J. chem. Soc. (London) 1956, 4280

Lebenslauf:

Jürgen Knobloch,
geboren am 4. 10. 1943 in Pulsnitz, Sachsen, als Sohn
des Dipl.-Ing. Wolfgang Knobloch und seiner Ehefrau
Anneliese Knobloch, geborene Hüter.

Schulbildung:

1949 - 1950	Volksschule Berlin
1950 - 1953	Rückert-Volksschule Erlangen
1953 - 1962	Ohm-Oberrealschule Erlangen

Studium:

Mit dem Wintersemester 1962/63 Beginn des Chemiestudiums
an der Universität Erlangen.

1965:	Vorexamen (5. Semester)
1969:	Hauptexamen (13. Semester)

Diplomarbeit: März 1969 - März 1970 bei Prof. Dr. G. Hesse,
Erlangen, über "Untersuchungen auf dem
Gebiet der Kaliumfluorid-Katalyse".

Diplomzeugnis: April 1970

Ab Juni 1969 Mitarbeiter im chemischen
Praktikum für Mediziner, seit August 1971
Verwalter einer wissenschaftlichen Assisten-
tenstelle am Institut für Organische Chemie I
der Universität Erlangen-Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990